

THESIS / THÈSE

MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES À FINALITÉ APPROFONDIE

Étude numérique par DFT de joints de grains (MTBs) et de leur influence sur les propriétés électroniques d'hétérostructures latérales de TMDCs 2D

Antognini Silva, David

Award date:
2019

Awarding institution:
Université de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Faculté des Sciences

**ÉTUDE NUMÉRIQUE PAR DFT DE JOINTS DE GRAINS (MTBs)
ET DE LEUR INFLUENCE SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES
D'HÉTÉROSTRUCTURES LATÉRALES DE TMDCs 2D**

**Mémoire présenté pour l'obtention
du grade académique de Master en Sciences Physiques-Finalité Approfondie**

David ANTOGNINI SILVA

Janvier 2019

UNIVERSITE DE NAMUR
FACULTE DES SCIENCES
Enseignement du Département de Physique
Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR
Téléphone: + 32(0)81.72.44.90 - Téléfax: + 32(0)81.72.44.64
E-mail: enseignement.physique@unamur.be - <http://www.unamur.be>

Étude numérique par DFT de joints de grains (MTBs) et de leur influence sur les propriétés électroniques d'hétérostructures latérales de TMDCs 2D

ANTOIGNINI SILVA David

Résumé

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs) sont des matériaux qui présentent une bande interdite directe sous leur forme 2D. De ce fait, ils présentent un grand intérêt dans le domaine de l'électronique pour des applications telles que la réalisation de diodes LEDs ou de transistors.

Dans ce travail, nous avons calculé les structures de bandes de différents TMDCs 2D (MX_2 avec $\text{M}=\text{Mo}$ ou W ; $\text{X}=\text{S}$, Se ou Te). Nous avons également calculé les structures de bandes et le magnétisme de différentes géométries de joints de grains (MTBs) dans le cas du MoTe_2 et du MoSe_2 . Pour ce dernier, nous avons réalisé des simulations d'images STM de ces différents joints. Via les calculs de structures de bandes et l'analyse des densités partielles d'états électroniques sur des hétérostructures latérales périodiques de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ et de $\text{MoTe}_2/\text{WTe}_2$, nous avons conclu que la présence de MTBs à l'interface d'hétérostructures permet de modifier l'alignement des bandes électroniques à travers la jonction.

Mémoire de Master en Sciences Physiques
Finalité Approfondie

Janvier 2019

Promoteur: L. Henrard

Encadrant: P. Vancsó

UNIVERSITE DE NAMUR
FACULTE DES SCIENCES
Enseignement du Département de Physique
Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR
Téléphone: + 32(0)81.72.44.90 - Téléfax: + 32(0)81.72.44.64
E-mail: enseignement.physique@unamur.be - <http://www.unamur.be>

DFT calculations about grain boundaries (MTBs) and their influence on the electronic properties of lateral heterojunctions made from 2D TMDCs

ANTOGNINI SILVA David

Summary

Transition metal di-chalcogenides (TMDCs) are materials that have a direct bandgap in their 2D form. Therefore, they can be used in the field of electronics for applications like the production of LEDs or transistors.

In this work, we calculated the band structures of several 2D TMDCs (MX_2 with $\text{M}=\text{Mo}$ or W ; $\text{X}=\text{S}$, Se or Te). We also simulated the band structures and magnetism for different grain boundary geometries (MTBs) for the MoTe_2 and MoSe_2 cases. For the latter one, we have simulated STM images for those boundaries. From band structure calculations and partial density of states analysis of lateral $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ and $\text{MoTe}_2/\text{WTe}_2$ heterojunctions, we concluded that MTBs located at the heterojunction's boundaries can modify the band alignment through those structures.

Mémoire de Master en Sciences Physiques
Finalité Approfondie

Janvier 2019

Promoteur: L. Henrard

Encadrant: P. Vancsó

Avant de nous plonger dans le travail qui m'a occupé pendant ce quadrimestre, je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Luc Henrard pour avoir accepté d'être mon promoteur de recherche dans le cadre de la réalisation de ce mémoire. Son soutien et sa disponibilité m'ont été d'une aide précieuse pour mener à bout ce projet.

Je tiens également à remercier Peter Vancsó pour m'avoir guidé dans le parcours de mes recherches, et aidé dans la manipulation logiciel VASP utilisé pour la résolution des calculs numériques qui font l'objet des études réalisées dans ce travail. Je remercie également son équipe pour avoir réalisé des échantillons de MoSe_2 et m'avoir fourni des images STM expérimentales de ces échantillons.

Enfin, je remercie Robert Sporken de m'avoir accueilli au LPME et permis de participer à la mise en place d'un dispositif expérimental pour l'élaboration d'échantillons de MoTe_2 par méthode MBE et leur caractérisation par technique STM.

Table des matières

1	Introduction	3
2	Contexte théorique	6
2.1	Concepts	6
2.1.1	Corrélation électronique	6
2.1.2	Théorie de la fonctionnelle de densité électronique	7
2.1.3	Conséquences du Théorème de Bloch	8
2.1.4	Scanning Tunneling Microscope	9
2.1.5	Joints de grains et MTBs	9
2.2	Recherches antérieures	11
3	Calculs de cellules unités	16
3.1	Structure atomique	16
3.2	Étude de convergence	16
3.3	Étude de la bande interdite de TMDCs	17
4	Calculs de supercellules	19
4.1	Influence d'un joint de grains aux jonctions d'une hétérostructure	19
4.1.1	Interface sans joint de grains	19
4.1.2	Interface avec joint de grains	22
4.2	Mirror Twin Boundaries	24
4.2.1	MoSe ₂	24
4.2.2	MoTe ₂	31
4.2.3	Étude complémentaire sur la stabilité d'une MTB	34
4.3	Hétérostructures avec une MTB comme joint de grains	36
4.3.1	Hétérostructure MoSe ₂ /WSe ₂	38
4.3.2	Hétérostructure MoTe ₂ /WTe ₂	43
4.3.3	Étude complémentaire sur la stabilité de la MTB formée par les atomes de métal	46
5	Conclusion	49

1 Introduction

Les matériaux à deux dimensions (2D) sont des matériaux composés d'un seul plan atomique ou moléculaire. Le premier matériau 2D a été isolé par l'équipe de Andre Geim et Konstantin Novoselov en 2004 [27]. Il s'agit du graphène, un feuillet atomique composé de carbone. Depuis cette découverte, beaucoup de recherches ont visé à améliorer le processus de synthèse du graphène.

Ces recherches ont été motivées par les propriétés uniques du graphène, aussi bien d'un point de vue mécanique, optique ou électronique. Cependant, ce matériau possède un défaut majeur sur le point de vue électronique, notamment pour la réalisation de circuits logiques : bien qu'il soit bon conducteur, il ne possède pas de bande interdite. La bande interdite est l'écart d'énergie entre les niveaux de valence (où l'électron est lié à l'atome) et les niveaux de conduction (où l'électron est libre de se déplacer dans le matériau, permettant ainsi l'établissement d'un courant électrique). Sans séparation entre ces niveaux, il est impossible de contrôler l'activation ou non de la conduction électronique, ce qui est un problème pour la conception de transistors, qui sont utilisés comme interrupteurs dans les circuits logiques.

Grâce aux progrès dans l'élaboration des méthodes de synthèse du graphène, d'autres matériaux 2D ont pu être réalisés et étudiés, comme les *di-chalcogénures de métaux de transition* (TMDCs¹). Il s'agit de semiconducteurs de la forme MX_2 où M est un métal de transition et X un chalcogène, autrement dit un élément de la colonne de l'oxygène. Contrairement au graphène, ces matériaux possèdent une bande interdite et peuvent ainsi être utilisés pour créer des transistors, mais également des photodétecteurs ou bien des diodes électroluminescentes (LEDs).

Bien que de tels appareils conçus à partir de matériaux 3D existent déjà, l'utilisation de matériaux 2D les rendraient plus efficaces, plus petits et moins chers. De plus, ces matériaux étant souples, ils suscitent un grand intérêt pour la réalisation d'appareils tels que des écrans flexibles. Ce sont principalement ces motivations qui ont amené les chercheurs à étudier les propriétés des TMDCs à deux dimensions, depuis la découverte du phénomène de photoluminescence au sein d'un de ces matériaux par Andrea Splendiani en 2010 [3].

Pour ce genre d'applications, il est souvent nécessaire de réaliser des structures composées de différents matériaux afin de combiner les propriétés électroniques de ceux-ci. Une manière de combiner deux TMDCs 2D est de réaliser des structures latérales appelées hétérostructures. Puisque les TMDCs sont un sujet d'étude récent, le comportement de ce

1. *Transition Metal DiChalcogenides*

type de structure reste assez mal connu lorsque l'interface entre les deux TMDCs présente des défauts. Or, comme l'illustre bien le cas du dopage dans les semiconducteurs, l'ajout de défauts dans un matériau cristallin peut radicalement modifier ses propriétés électroniques. C'est pourquoi l'objectif de ce travail est de déterminer numériquement quels peuvent être les effets des défauts situés à l'interface d'hétérostructures latérales de TMDCs sur les propriétés électroniques de ces dernières².

Pour ce faire, nous avons dans un premier temps reproduit les structures de bandes électroniques des TMDCs monocristallins à base de molybdène, tungstène, soufre, sélénium et tellure, afin de vérifier la cohérence de nos résultats par rapport à ceux présents dans la littérature.

Ensuite, nous avons effectué des calculs pour des cas déviants de la structure monocristalline des TMDCs. Premièrement, nous avons à titre d'exemple comparé les structures de bandes d'une hétérostructure de TMDCs composée de MoS_2/WS_2 lorsque celle ci présente ou non un défaut à la jonction entre les deux matériaux la composant. Nous avons également simulé des images de microscopie à effet tunnel (STM) afin d'avoir une idée de la répartition des charges pour certains électrons dans une gamme d'énergie donnée. Ces images obtenues via simulations peuvent également être confrontées à d'éventuelles images expérimentales.

Après cela, nous nous sommes penchés sur différentes géométries d'un cas particulier de défaut observé lors de la croissance de TMDCs : les *Mirror Twin Boundaries* (MTBs). Il s'agit de joints de grains à l'interface de deux monocristaux 2D. Nous avons pu constater la présence de MTBs sur les images STM expérimentales réalisées par nos collaborateurs au *Technical Physics and Materials Science Institute* de Budapest sur des échantillons de MoSe_2 . Afin d'étudier les propriétés de ce type de défaut au sein d'un matériau homogène, nous avons calculé les structures de bandes de rubans de MoSe_2 ainsi que de rubans de MoTe_2 sous la présence de MTBs au centre de ces rubans. Nous avons également tracé une carte du magnétisme de ces rubans à partir des structures de bandes tenant compte de la polarisation du spin des électrons, et reproduit des simulations d'images STM des différentes MTBs pour le cas du MoSe_2 pour les confronter avec les images expérimentales obtenues par nos collaborateurs.

Finalement, nous avons intégré des MTBs au sein d'hétérostructures latérales de TMDCs 2D. Les compositions choisies pour ces hétérostructures sont le MoSe_2 et WSe_2 dans le premier cas, et le MoTe_2 et WTe_2 dans le second. Pour chacune d'entre elles, nous avons calculé

2. Parallèlement, nous avons également tenté de produire des échantillons de MoTe_2 en collaboration avec Robert Sporken et Roshan Castolino. Nous n'avons cependant pas pu obtenir d'échantillons de MoTe_2 au terme du temps alloué à cette tâche dans le cadre de ce mémoire. Nous nous sommes donc concentrés uniquement sur les résultats numériques pour l'écriture de ce rapport.

les structures de bandes de ces matériaux. Afin de visualiser l'alignement des bandes électroniques le long de ces hétérojonctions, nous avons également calculé et comparé les densités partielles d'états électroniques pour les deux régions composant ces structures.

2 Contexte théorique

2.1 Concepts

2.1.1 Corrélation électronique

La description d'un système quantique à l'équilibre se fait via le calcul des fonctions d'ondes $\Psi(\vec{r})$ relatives à chacune des particules du système. Les fonctions d'ondes s'obtiennent par la résolution de l'équation de Schrödinger

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1)$$

où H est l'opérateur hamiltonien du système. Dans le cas d'un système composé d'un grand nombre de particules, cet opérateur devient vite très difficile à modéliser. La principale difficulté survient lors de la description des interactions entre les électrons du matériau, appelée *corrélation électronique*.

Pour simplifier la résolution du problème de la corrélation électronique, une solution proposée par Hartree est l'approximation de champ moyen. Ce modèle consiste à considérer chaque électron, évoluant dans un potentiel moyen créé par les autres électrons. L'écriture formelle de cette approximation en tenant également compte du principe d'exclusion de Pauli mène aux équations de Hartree-Fock qui, pour un système de N électrons, prennent la forme

$$F\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2)$$

$$\text{avec } F = \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \sum_{j=1}^N \frac{e^2 |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - J(\vec{r}) \right] \quad (3)$$

où F est l'opérateur hamiltonien de Fock, $U(\vec{r})$ le potentiel créé par les ions et $J(\vec{r})$ est appelée *intégrale d'échange*, qui tient compte d'une correction liée à l'antisymétrie des fonctions d'ondes [8].

On peut remarquer par la relation 3 que l'opérateur F dépend explicitement des fonctions $\psi_i(\vec{r})$ qui sont solutions de l'équation 2. La résolution de ces équations se fait alors de manière numérique par la méthode de *champ auto-cohérent* (SCF). Cette méthode consiste à tester des solutions approchées des fonctions ψ_i obtenues à partir de modèles plus simples tels que la méthode CLOA³, et de les injecter dans l'expression de l'opérateur F . La résolution

3. La Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques consiste à obtenir l'expression des orbitales moléculaires à partir des orbitales des atomes composant la molécule, plus faciles à calculer.

de l'équation 2 donne une nouvelle expression des fonctions $\psi_i(\vec{r})$, qui seront à leur tour les fonctions utilisées pour décrire l'opérateur F . Le processus est alors réitéré jusqu'à ce que l'on obtienne une convergence des résultats entre les fonctions d'ondes injectées dans l'opérateur F et les fonctions d'ondes obtenues par l'expression 2.

2.1.2 Théorie de la fonctionnelle de densité électronique

Bien que la résolution des équations de Hartree-Fock donne des résultats précis, le temps de calcul nécessaire pour atteindre la convergence est très élevé. En effet, une itération de la résolution SCF demande d'injecter chacune des solutions $\psi_i(\vec{r})$ dans l'expression de l'opérateur F . Il s'agit donc d'un problème à $3N$ variables, puisque chaque fonction $\psi_i(\vec{r})$ dépend des 3 coordonnées de l'espace. Une autre approche, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), permet de contourner ce problème.

La DFT est une théorie qui consiste à décrire la corrélation électronique sous la forme d'une fonctionnelle de la densité électronique en considérant les électrons du système comme les particules d'un gaz. La densité électronique $n(\vec{r})$ de ce gaz d'électron est donnée par

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4)$$

Le nouveau problème à résoudre est alors exprimé par les équations de Kohn-Sham :

$$K\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (5)$$

$$\text{avec } K = \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\partial \varepsilon_{xc}(n)}{\partial n} \right] \quad (6)$$

où $\varepsilon_{xc}(n)$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation [8]. L'opérateur K décrit par l'expression 6 ne dépend plus que de la densité électronique $n(\vec{r})$, calculée à partir de l'équation 4, et non plus explicitement de chacune des fonctions d'ondes $\psi_j(\vec{r})$. La méthode utilisée pour résoudre ces équations est à nouveau un calcul SCF.

La résolution des équations de Kohn-Sham dépend seulement des 3 coordonnées spatiales de $n(\vec{r})$, au lieu de $3N$ variables pour Hartree-Fock. Pour un système composé d'un grand nombre d'électrons, cela constitue un gain considérable en temps de calcul. De plus amples informations sur les modèles utilisés et sur le processus de résolution des équations de Kohn-Sham se trouvent dans les références [8, 10].

Dans ce travail, j'étudierai la structure électronique de différents matériaux cristallins par

la résolution numérique des équations de Kohn-Sham via le logiciel *VASP* (Vienna Ab initio Simulation Package) [29].

2.1.3 Conséquences du Théorème de Bloch

Pour un matériau périodique, le théorème de Bloch implique que chaque fonction d'onde électronique $\psi_j(\vec{r})$ pour un vecteur d'onde \vec{k} donné peut être représentée comme une somme infinie d'ondes planes telle que

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (7)$$

Dans cette expression, les vecteurs \vec{G} relient les nœuds du réseau réciproque du cristal. Il est cependant nécessaire de tronquer la somme infinie de l'équation 7 en une somme finie pour pouvoir calculer $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ numériquement. Par analogie avec la théorie de la transformée de Fourier discrète en traitement du signal, les termes de fréquences élevées dans la somme de l'équation 7 correspondent aux variations rapides de la fonction, et peuvent être négligés au delà d'un certain ordre sans apporter d'erreur significative sur le résultat. Dès lors, on considère que la contribution des ondes planes d'énergie cinétique élevée est négligeable pour le calcul de la fonction d'onde $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$.

L'énergie à partir de laquelle on néglige la contribution de ces ondes est appelée *énergie de coupure*. Les ondes planes d'énergie inférieure constituent alors la base d'ondes planes utilisée par VASP pour représenter les fonctions d'onde. L'utilisation d'un tel paramètre introduit une erreur sur la fonction d'onde d'autant plus élevée que l'énergie de coupure est faible. Il est de ce fait nécessaire de réaliser une étude de convergence des résultats en fonction de ce paramètre afin de déterminer quelle valeur permet une erreur acceptable pour un temps de calcul raisonnable.

Une seconde approximation doit être appliquée pour traiter numériquement le problème du calcul des fonctions d'ondes du matériau. En effet, une structure périodique infinie possède une infinité d'électrons, et donc une infinité de vecteurs \vec{k} possibles. Il est donc nécessaire de réaliser un échantillonnage des vecteurs \vec{k} dans la première zone de Brillouin afin d'avoir un nombre fini de fonctions $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$. Des fonctions d'ondes calculées en deux points \vec{k} très proches l'un de l'autre auront des expressions très similaires. Il est donc possible de considérer seulement certains vecteurs \vec{k} pour lesquels la fonction d'onde sera calculée, et les fonctions d'ondes pour les points \vec{k} voisins seront supposées identiques à celle calculée au point \vec{k} en question. Cet échantillonnage introduit une erreur dans les résultats qui sera d'autant plus

élevée que le nombre de points \vec{k} sélectionnés sera faible. Il est alors également nécessaire de réaliser une étude de convergence des résultats en fonction de ce deuxième paramètre.

2.1.4 Scanning Tunneling Microscope

La technique de microscopie à effet tunnel (STM) permet de caractériser une surface à l'échelle atomique grâce au phénomène de l'effet tunnel. La grandeur physique mesurée par ce type d'appareil est le courant d'électrons passant à travers une pointe approchée à une distance de quelques Ångström de la surface du matériau. Une modélisation simplifiée du courant à travers la pointe est donnée par la théorie de Tersoff-Hamann. En considérant que la pointe est terminée par un seul atome d'orbitale atomique de type s , cette théorie montre que le courant I dû à l'effet tunnel est directement proportionnel à la densité d'états électroniques locale $\rho_{LDOS}(\vec{r})$ intégrée entre l'énergie de Fermi E_F et la tension U appliquée à la pointe :

$$I(\vec{r}, U) \propto \int_{E_F - eU}^{E_F} \rho_{LDOS}(\vec{r}, E) dE \quad (8)$$

Grâce à cette théorie, il est possible d'obtenir une image STM simulée en retraçant la topologie d'une isosurface de la densité d'états électroniques intégrée du matériau. En effet, cette densité étant constante sur l'isosurface par définition, le courant tunnel généré par cette isosurface est également constant. Cette topologie correspond alors au profil que suivrait la pointe du microscope pour conserver un courant tunnel constant, ce qui correspond au mode de fonctionnement expérimental généralement utilisé pour obtenir l'image STM d'un matériau. Plus d'informations sont disponibles dans les références [12, 13].

2.1.5 Joints de grainss et MTBs

Idéalement, un cristal est composé d'une infinité de mailles se répétant périodiquement. On appelle défaut toute modification dans la structure du cristal qui perturbe cette périodicité. En cristallographie, les défauts et leurs propriétés sont abondamment étudiés. En effet, tout cristal réel présente des déviations par rapport à ce modèle idéal, ne fut-ce que par la taille finie d'un matériau physique. Ajouté à cela, il peut exister différents types de défaut au sein même du matériau.

Ces défauts peuvent se présenter sous différentes formes. Un cas particulier de défaut est par exemple celui du joint de grainss, qui apparait à l'interface de deux réseaux dont les orientations cristallographiques ne coïncident pas. Dans le cas de matériaux cristallins à deux dimensions, un joint de grainss prend donc la forme d'un défaut linéaire (1D). Puisque

le changement d'orientation de deux réseaux 2D ne peut se faire que dans le plan de ceux-ci, on peut caractériser un joint de grainss grâce à une seule valeur qui est l'angle autour de l'axe perpendiculaire à ce plan qui définit la rotation du réseau de part et d'autre du joint.

La MTB, pour *Mirror Twin Boundary*, est un cas particulier de joint de grainss (figure 1). Il s'agit d'un joint de grainss qui se produit lorsque le matériau présente une symétrie miroir de part et d'autre du joint.

Dans ce travail, les cellules unités des matériaux étudiés présentent une maille hexagonale avec un axe de rotation d'ordre trois⁴ perpendiculaire au plan formé par le matériau. De ce fait, on obtient une symétrie miroir lorsque l'on effectue une rotation de 60° de la maille.

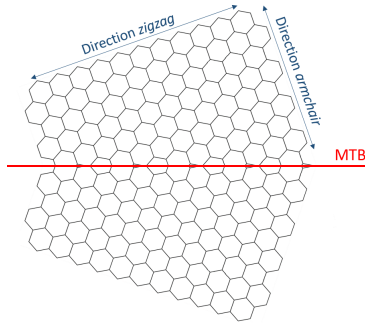


FIGURE 2: Représentation d'une MTB relativement aux directions *zigzag* et *armchair* d'un TMDC.

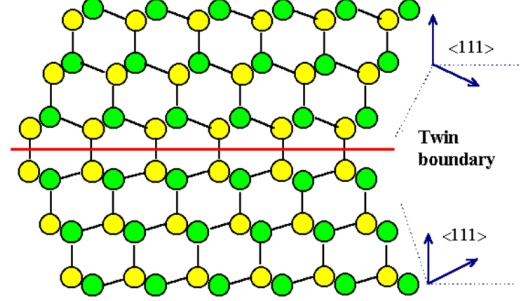


FIGURE 1: Représentation schématique en coupe d'une MTB sur la projection $\langle 111 \rangle$ de la maille du diamant. Le plan miroir agissant sur le réseau est représenté en rouge. (Réf. [28])

Afin de définir l'orientation de la MTB par rapport à la maille du TMDC, on prend pour référence la direction zigzag du TMDC (voir figure 2). La valeur associée à la direction d'une MTB est donc l'angle formé entre la jonction et la direction zigzag.

4. C'est à dire que la symétrie du réseau est inchangée lorsqu'on effectue une rotation de 120° autour de cet axe

2.2 Recherches antérieures

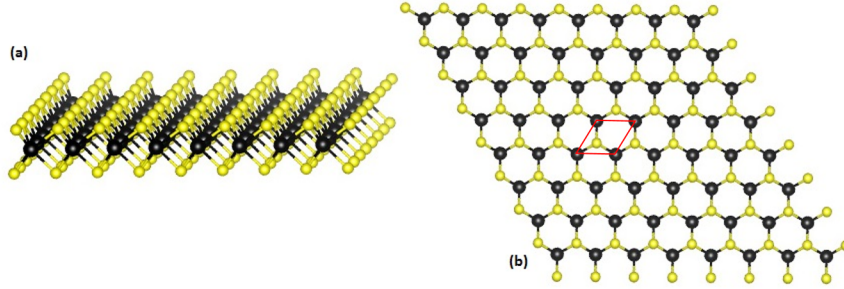


FIGURE 3: Structure d'un plan de MoS_2 . La maille primitive du réseau est représentée en rouge sur la figure b. [14].

Les TMDCs sont une classe de matériaux cristallins de type semiconducteurs. Sous leur forme en volume, ces matériaux consistent en un empilement de plans moléculaires. Chacun de ces plans est lié à ses voisins par des interactions non covalentes telles que les forces de Van der Waals, comme c'est le cas pour le graphite, premier matériau à partir duquel on a pu isoler un de ses plans en 2004 : le graphène. Dans le cas des TMDCs, la structure d'un plan moléculaire (forme 2D du TMDC, appelée monocouche) est représentée à la figure 3 pour le cas du MoS_2 . Chaque monocouche a une épaisseur de l'ordre de 6 à 7 Ångström et est composée de 3 plans atomiques, dont un plan d'atomes de métal pris en sandwich entre deux plans d'atomes de chalcogène. Ces 3 plans sont liés entre eux via les liaisons covalentes formées entre atomes de métal et atomes de chalcogène. [19].

De par leur structure en couche, ces matériaux ont vite suscité un intérêt dans la réalisation de composants ultra-minces pour divers dispositifs électroniques. Cependant, puisqu'il n'existait pas encore de méthode efficace pour obtenir un nombre extrêmement réduit de couches, les propriétés de ces matériaux pour de telles dimensions (quasi-2D) restaient encore fort peu étudiées, contrairement aux formes quasi-1D (nanotubes) et 3D (volumique).

L'intérêt scientifique pour les TMDCs à deux dimensions a considérablement augmenté à partir de 2010 grâce à la découverte de Andrea Splendiani *et al* [3], lorsqu'ils purent isoler une monocouche de MoS_2 . Splendiani a constaté que lorsqu'on enlève des plans de la forme volumique de ce matériau vers sa forme 2D, la photoluminescence du matériau croît légèrement, pour finalement donner une augmentation brusque lors du passage d'une double couche vers une monocouche de MoS_2 .

Ce phénomène se comprend en analysant l'évolution de la structure de bandes élec-

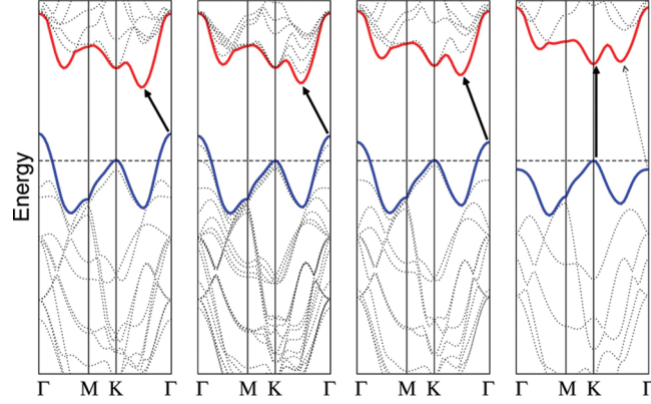


FIGURE 4: Structures de bandes de différentes épaisseurs de MoS_2 . De gauche à droite : matériau 3D, 4 couches, 2 couches, 1 couche [3].

troniques du matériau. En effet, Splendiani montre que l'énergie de la transition indirecte (oblique) du MoS_2 augmente au fur et à mesure que le nombre de couches du matériau diminue, tandis que l'énergie de la transition directe (verticale) selon le point K reste quasi-constante (voir figure 4). Pour une monocouche, on observe que la bande interdite est délimitée par une transition directe et non plus indirecte, impliquant une augmentation drastique de l'émission radiative. En effet, une transition indirecte de la bande de conduction (BC) vers la bande de valence (BV) est réalisée avec une modification du vecteur d'onde. Pour ce faire, l'électron doit interagir avec une autre quasi-particule (un phonon) afin de respecter la conservation de la quantité de mouvement. De ce fait, la transition radiative a une probabilité plus élevée de se produire pour une transition directe puisque qu'elle n'implique pas de changement du vecteur d'onde de l'électron, et ne nécessite donc pas l'intervention d'une autre particule.

Depuis cette découverte, d'autres TMDCs ont été étudiés, notamment via la DFT. Il apparaît que tous les semiconducteurs de la forme MX_2 montrent une bande interdite directe sous leur forme 2D [4]. L'énergie de cette bande dépend cependant des éléments qui composent le TMDC. Les valeurs obtenues par DFT dans la référence 4 pour les différents TMDCs vont de 1.06 eV pour le WTe_2 jusqu'à 1.81 eV pour le WS_2 . Dans le cas du MoS_2 , la bande interdite vaut 1.67 eV. De manière générale, on observe pour un métal M donné une diminution de la bande interdite lorsque la masse du non métal X augmente. En revanche, elle augmente lorsque la masse du métal M augmente.

Concernant l'étude de la structure cristalline des TMDCs à deux dimensions, le para-

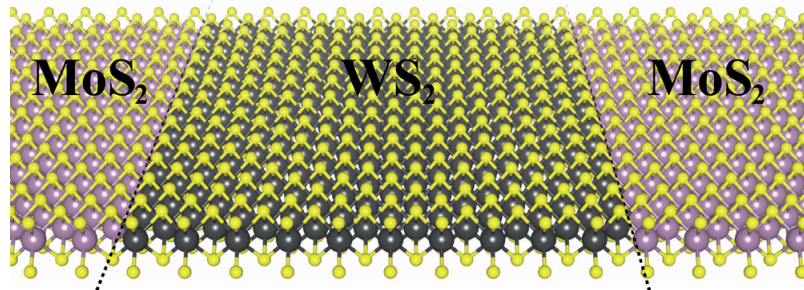


FIGURE 5: Hétérostructure latérale périodique MoS_2/WS_2 [6].

mètre de maille dépend principalement du chalcogène composant le TMDC plutôt que du métal [5]. On remarque qu'il est presque inchangé lorsque les atomes de molybdène (Mo) sont remplacés par des atomes de tungstène (W) pour un même chalcogène.

Ces résultats sont intéressants dans le cadre de la création de structures stables à partir de ces TMDCs. Il est en effet possible de remplacer des atomes de Mo par des atomes de W dans une structure sans changer la distance interatomique entre le métal et le chalcogène. Un cas particulier d'agencement de ces matériaux qui peut être étudié est celui d'une hétérostructure. Il s'agit de deux zones homogènes connectées entre elles, dont la valeur de la bande interdite de ses composants respectifs est différente. Un exemple d'hétérostructure est repris à la figure 5.

Ce type de structure est beaucoup utilisé en optoélectronique, notamment dans la création de LEDs. Il est en effet possible d'obtenir une séparation physique des charges qui peut, sous certaines conditions, aboutir à une forte émission lumineuse dans la zone de plus faible bande interdite [11]. La séparation des charges dépend de la manière dont les BV et BC des deux matériaux s'alignent lorsqu'ils sont mis en contact, et dépend des matériaux utilisés [7].

Pour ces raisons entre autres, l'intérêt grandissant pour les monocouches de TMDCs a également amené à améliorer leurs techniques de production. À ce jour, les méthodes utilisées pour produire de telles monocouches se séparent en deux catégories principales : l'approche *top-down* et l'approche *bottom-up* [19].

La première, qui est l'approche utilisée par Splendiani, consiste à obtenir une monocouche à partir de la forme 3D du TMDC, principalement via exfoliation. Un des exemple les plus connus rentrant dans cette catégorie est la technique du ruban adhésif qui a permis pour la première fois d'isoler le graphène. Cet exemple utilise une méthode d'exfoliation mécanique, mais on peut également avoir recours à l'exfoliation chimique ou électrochimique. Ces

dernières consistent à plonger le matériau dans une solution en présence d'ions suffisamment petits pour pouvoir s'infiltrer entre les différentes couches du TMDC afin d'écranter les interactions de Van der Waals les liant entre elles, menant à la libération des feuillets.

L'approche *bottom-up* consiste en revanche à utiliser un précurseur métallique et/ou chalcogénique afin de directement faire croître sur un substrat une monocouche du TMDC à partir de ses composants atomiques. Actuellement, la méthode la plus couramment utilisée employant cette approche est la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Contrairement aux techniques utilisant l'approche *top-down* qui ne peuvent créer que des couches de faible surface, les approches *bottom-up* sont quant à elles bien plus performantes pour la création de couches de plus grande surface. De plus, les échantillons produits via l'approche *top-down* sont beaucoup plus sujets à des contaminations externes, rendant les méthodes *bottom-up*, en particulier la CVD, bien plus intéressantes dans le cadre de la réalisation à grande échelle de monocouches de TMDC de grande qualité.

Cependant, lors de la synthèse de TMDCs 2D par croissance CVD, on ne peut pas avoir le contrôle total sur la croissance du matériau, et il est difficile d'obtenir des échantillons monocristallins. En effet, les premières caractérisations d'échantillons de MoS₂ montrent la présence de différents domaines cristallographiques. De ce fait, on peut observer des défauts linéaires, appelés joints de grains, qui forment une frontière entre deux domaines cristallins [9].

Le premier article relatant l'observation d'un joint de grains dans un échantillon de MoS₂ produit par croissance CVD a été publié par Najmaei *et al* en 2013 [16], dont provient la figure [6]. De part et d'autre de la jonction, l'orientation des deux domaines cristallins forme un angle de 21 degrés. Ces différences d'orientation résultent du processus de croissance des monocouches. En effet, les différents domaines cristallins croissent simultanément de manière épitaxiale indépendamment depuis différents sites de nucléation, et forment ainsi un joint de grains lorsque ces domaines s'étendent jusqu'à rencontrer leurs voisins.

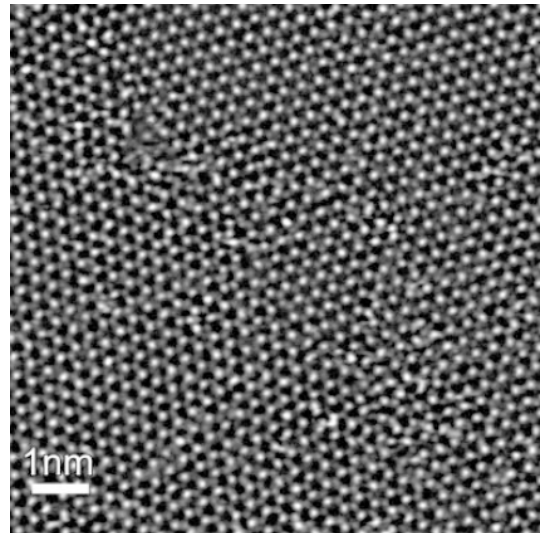


FIGURE 6: Caractérisation de l'interface entre deux domaines cristallins de MoS₂ via STEM-ADF [16].

La méthode CVD est également la méthode privilégiée actuellement pour construire des hétérostructures de TMDCs. Pour réaliser une hétérostructure, il existe deux manières d'agencer l'alternement des compositions des couches.

La première consiste à en empiler les feuillets de TMDC les uns sur les autres, en alternant la composition des feuillets. Ce type d'hétérostructure est appelée hétérostructure verticale ou bien hétérostructure de Van der Waals et a pu être réalisé à partir de TMDCs 2D [17,18].

Pour la seconde, les monocouches de TMDC de compositions différentes sont connectées entre elles de manière planaire. Ce genre de structure, appelée hétérostructure latérale, a également pu être produit via la méthode CVD [18].

Dans le cas d'hétérostructures latérales, on peut imaginer qu'un joint de grains puisse apparaître à la jonction entre les zones de composition différente si celles-ci proviennent de sites de nucléation différents. Il est alors intéressant d'étudier les effets de la présence d'un joint de grains par rapport au matériau idéal qui ne présente pas de défaut à l'interface.

3 Calculs de cellules unités

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux mailles primitives de différents TMDCs (Mo ou W pour le métal, et S, Se ou Te pour le chalcogène). Bien que beaucoup d'études théoriques existent déjà sur ces structures, il est utile de commencer par les étudier afin de vérifier si les résultats obtenus sont cohérents ou non avec ceux de la littérature.

Ces calculs permettent d'une part de valider notre méthode ainsi que les paramètres utilisés lors de nos calculs. Dans un second temps, les structures cristallines obtenues pour ces différents matériaux pourront être utilisées comme brique de départ pour la construction de structures plus complexes, étudiées ultérieurement dans le chapitre 4.

3.1 Structure atomique

La première étape consiste à réaliser un fichier d'entrée pour le logiciel *VASP* qui précise la nature et la position des atomes dans la cellule unité du réseau cristallin. La position des atomes est définie à partir des vecteurs de la cellule unité. Ces valeurs peuvent être définies de manière grossière, car le logiciel *VASP* permet de réaliser une relaxation du système, qui consiste à trouver la position des ions et la taille de la cellule qui minimisent l'énergie totale du système. Il s'agit d'un processus itératif pour lequel les ions de la maille sont déplacés en fonction des forces⁵ qu'ils subissent. Ce processus s'effectue jusqu'à ce que les forces sur chacun des atomes soient inférieures à une valeur seuil (critère de tolérance⁶). Nous utilisons un paramètre de maille de l'ordre de 3 Ångström, et les positions des atomes sont calculées à partir de la géométrie de la maille de la structure représentée à la figure 3.

3.2 Étude de convergence

Comme expliqué dans la section 2.1.3, il est nécessaire d'effectuer une étude de convergence sur l'énergie de coupure et sur l'échantillonnage utilisés pour les calculs afin de vérifier la pertinence des résultats en fonction de la valeur de ces paramètres. La grandeur calculée pour évaluer la convergence est l'énergie totale du système. Pour chaque valeur des paramètres, une relaxation des ions est effectuée sans modification de la taille de la cellule unité du réseau.

Les résultats de la figure 7 montrent qu'avec une énergie de coupure de 400 eV et une grille de points k de 8x8x1, on obtient un résultat satisfaisant pour un temps de calcul ap-

5. Calculées dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

6. La tolérance maximale utilisée pour les structures étudiées dans ce travail est de 0.03 eV/Å.

préciable⁷. Ces paramètres seront utilisés pour les calculs ultérieurs effectués dans ce chapitre.

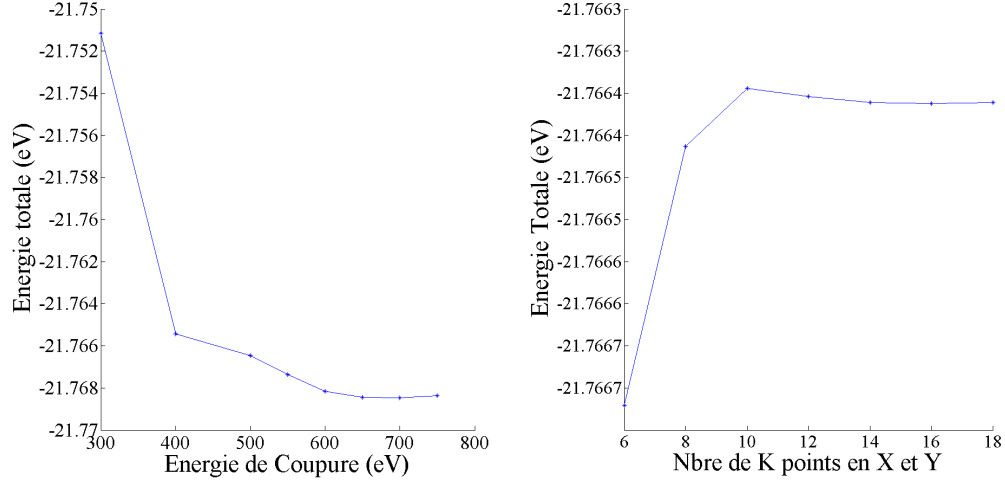


FIGURE 7: Étude de convergence en fonction des paramètres ENCUT et KPOINT.

3.3 Étude de la bande interdite de TMDCs

Il est important d'être capable de reproduire des résultats déjà connus avant d'étudier des structures plus complexes afin de vérifier la validité des fichiers d'entrée créés et des paramètres utilisés. Le but de cette section est donc de vérifier la valeur de la bande interdite des différents TMDCs à base de Mo ou W pour le métal, et de S, Se ou Te pour le chalcogène.

Pour chacune des structures, nous réalisons une relaxation complète de la maille primitive du système. Les paramètres de maille de la cellule unité obtenue pour chaque matériau sont les suivants :

Matériau	MoS ₂	WS ₂	MoSe ₂	WSe ₂	MoTe ₂	WTe ₂
Maille (Å)	3,18	3,18	3,31	3,31	3,55	3,55

ce qui est cohérent avec les résultats de la référence [5]. En effet, les déviations entre ces résultats et ceux de la référence ne dépassent pas 0,02 Ångström.

7. Pour le cas de la relaxation de cellules unités, ces calculs ne prennent en général pas plus d'une heure. Dans le cas de supercellules avec un nombre d'atomes plus élevés (voir chapitre 4), le processus de relaxation dure en général jusqu'à plusieurs jours.

Les structures de bandes de chaque matériau sont ensuite calculées à partir des résultats de la relaxation. Pour le MoS_2 , la structure de bandes obtenue sans tenir compte de la polarisation du spin est représentée à la figure 8. On retrouve bien une bande interdite directe au point K de la zone de Brillouin. On observe également cette caractéristique pour les 5 autres TMDCs.

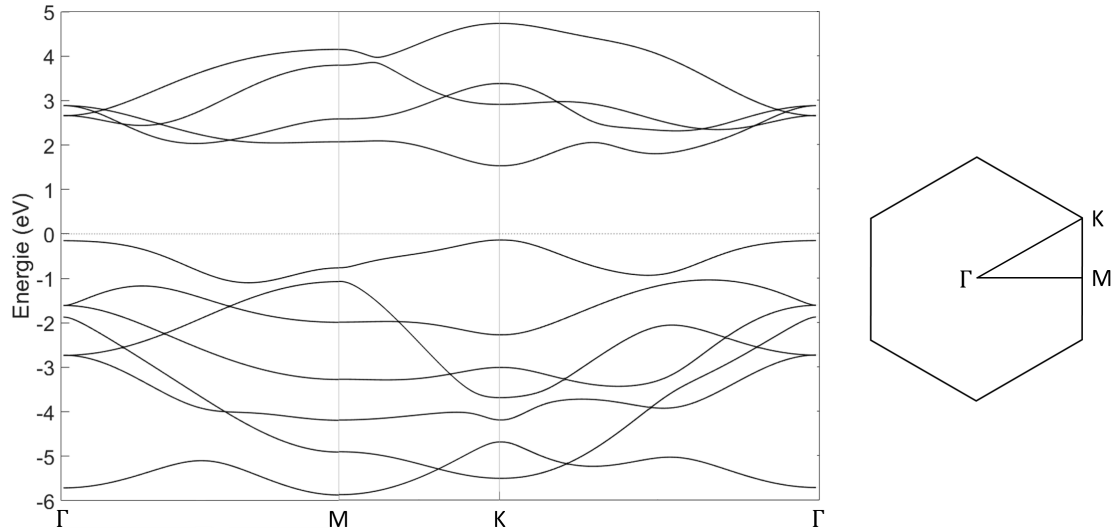


FIGURE 8: Structure de bandes du MoS_2 et son parcours dans la Zone de Brillouin correspondant.

Les valeurs calculées de la bande interdite au point K sont chacune reprises dans le tableau ci dessous :

Matériau	MoS_2	WS_2	MoSe_2	WSe_2	MoTe_2	WTe_2
Bandgap (eV)	1,67	1,81	1,45	1,55	1,07	1,05

À nouveau, les résultats obtenus sont cohérents par rapport aux résultats présentés dans la référence [4]. En effet, les seules déviations apparaissant sont de 0,01 eV pour le cas du MoSe_2 et WTe_2 .

Nous avons également réalisé les calculs de structure de bandes en tenant compte des deux états de polarisation du spin de l'électron. Les résultats observés pour chaque matériau ne montrent pas de différences notables par rapport à ceux obtenus sans la prise en compte de la polarisation du spin.

4 Calculs de supercellules

Puisque nous avons pu confirmer la cohérence de nos simulations pour des structures monocristallines de TMDCs, des structures plus complexes peuvent être réalisées à partir des cellules unités étudiées dans la section 3. À présent, nous allons étudier le cas d'hétérostructures et de différents joints de grains.

4.1 Influence d'un joint de grains aux jonctions d'une hétérostructure

Dans le cadre de notre travail, les hétérostructures de TMDCs étudiées sont de type latéral. Contrairement aux hétérostructures de Van der Waals qui ne nécessitent aucune liaison chimique entre les plans de matériau différent, les hétérostructures latérales sont beaucoup plus sensibles à la corrélation des paramètres de maille des matériaux qui la composent. Puisque le MoS_2 et le WS_2 ont des valeurs de bande interdite différentes tout en ayant des paramètres de maille similaires, ces matériaux sont de bons candidats pour être utilisés dans des hétérostructures latérales.

4.1.1 Interface sans joint de grains

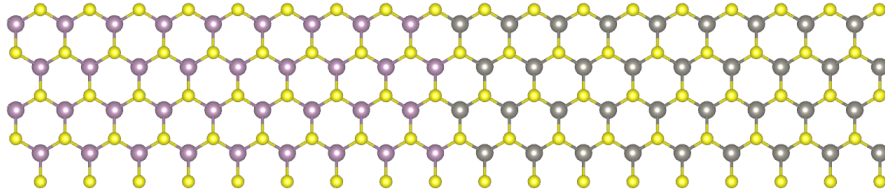


FIGURE 9: Hétérojonction latérale sans joint de grains. Les atomes de Mo, W et S sont respectivement représentés en mauve, gris et jaune.

Nous allons dans un premier temps réaliser une hétérostructure périodique représentée à la figure 9. Les positions des atomes dans la supercellule ont été déterminés à partir des positions relaxées des ions pour le MoS_2 . Cette jonction est dite sans joint de grains car la périodicité du réseau est inchangée après le passage à l'interface entre la zone MoS_2 et la zone WS_2 (cf. section 2.1.5).

Après relaxation des ions sans modification de la maille de la supercellule, la structure de bandes obtenue se trouve à la figure 10. On remarque une transition directe au point Γ de la zone de Brillouin de la maille rectangulaire, en accord avec les résultats de la référence [6]. La réalisation d'une hétérojonction idéale sans joint permet ainsi d'obtenir une séparation des BV et des BC via la bande interdite, qui indique une utilisation possible pour la réalisation de transistors.

Pour étudier la répartition des charges autour des niveaux de valence et de conduction, nous décidons de réaliser des simulations d'images STM. La densité de charge partielle qui sera utilisée pour simuler l'image STM est calculée via le logiciel VASP pour des électrons dont l'énergie est située dans un intervalle de 0.2 eV au dessus du minimum de la BC, et le même intervalle est choisi pour l'intégration en dessous du maximum de la BV. Les images obtenues par la simulation⁸ sont reprises à la figure 11.

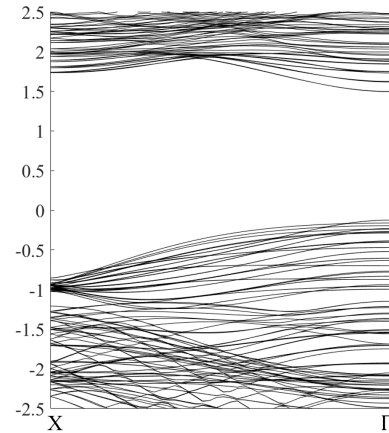


FIGURE 10: Structure de bandes d'une hétérojonction MoS_2/WS_2 sans frontière.

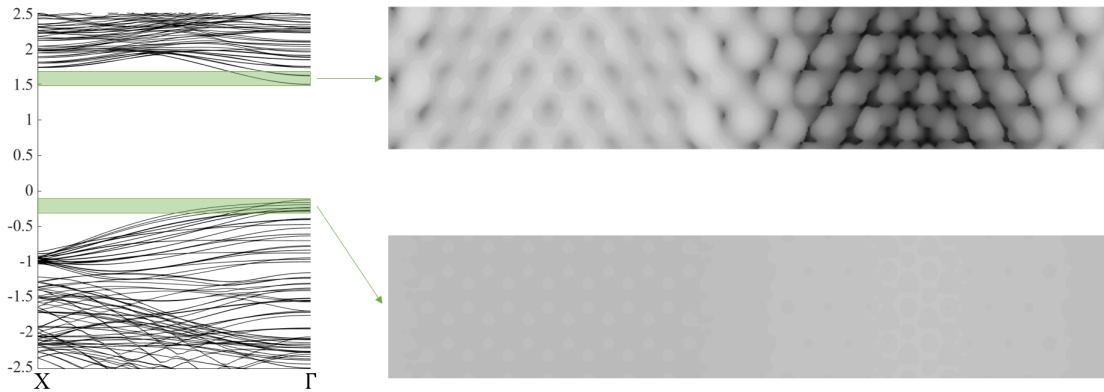


FIGURE 11: Images STM obtenues pour la BC et la BV en considérant les électrons sur un intervalle de 0,2 eV.

8. Les images sont calculées dans une région semblable à celle présentée à la figure 9.

Pour la BV, il apparait clairement que la distribution des charges dans la structure est globalement homogène, tandis qu'on observe une distribution hétérogène des charges pour la BC. Cette observation pour la BC est en accord avec la référence [6], où l'on retrouve bien une densité de charge plus importante dans la zone MoS₂ de l'hétérostructure. En revanche, pour la BV, nos résultats sont en contradiction apparente avec ceux de la source en question. En effet, les résultats de la source indiquent une séparation nette des charges au sein de la structure.

Il existe cependant une deuxième méthode proposée par VASP pour déterminer la densité de charge partielle, qui consiste à sélectionner la densité électronique associée à certaines bandes électroniques spécifiques et non pas selon un intervalle d'énergie.

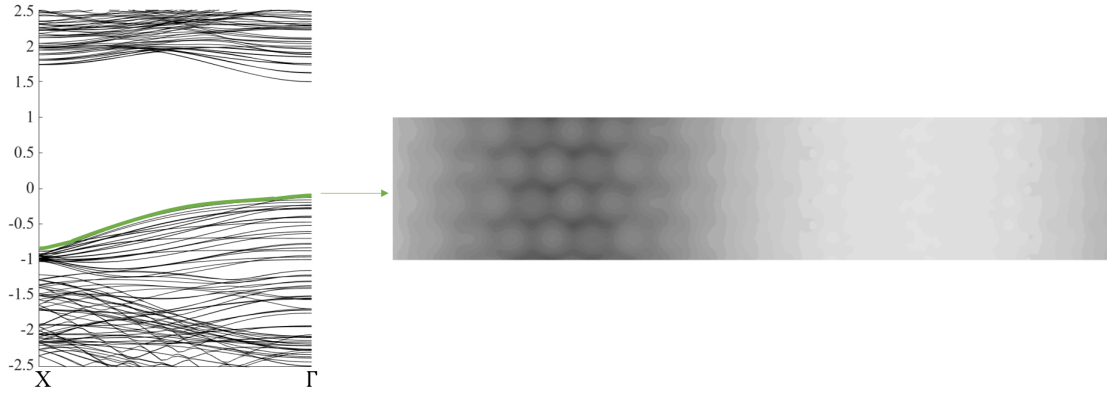


FIGURE 12: Image STM obtenue pour la BV en considérant les électrons d'une bande spécifique.

Via cette deuxième méthode, nous réalisons un nouveau calcul en impliquant les électrons de la dernière bande des états de valence. L'image STM simulée pour cette nouvelle collection d'électrons (figure 12) montre maintenant des résultats pertinents par rapport à ceux présentés par la référence [6]. On suppose de ce fait que les résultats de cette référence ont été déterminés via cette deuxième méthode d'obtention de la densité de charge partielle, bien que cela ne soit pas précisé dans la source.

En utilisant cette méthode, on remarque que les électrons sélectionnés aux alentours du point X possèdent une énergie bien inférieure aux électrons aux alentours du point Γ , et qu'une quantité non négligeable d'états entre ces deux valeurs d'énergie est négligée. Dans le cadre de la simulation d'images STM, le processus décrit à la section 2.1.4 permet de comprendre que les images présentées à la figure 11 via la première méthode correspondent

mieux à ce qui serait observé expérimentalement.

4.1.2 Interface avec joint de grains

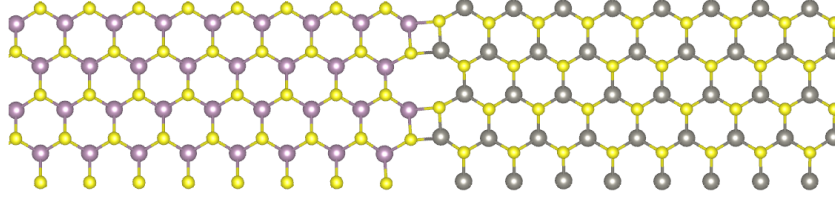


FIGURE 13: Hétérojonction latérale avec frontière.

Lors de la réalisation expérimentale d'un échantillon 2D de TMDC, on ne peut malheureusement pas avoir un contrôle total sur la croissance cristallographique du matériau, ce qui peut mener à la présence d'un joint de grains [9]. Dans cette section, nous allons de ce fait considérer le cas d'une hétérostructure MoS_2/WS_2 en la présence d'un joint de grains entre la zone MoS_2 et la zone WS_2 (figure 13).

Une structure similaire a également été étudiée dans la référence [6]. Tout comme les résultats de la source, nous constatons par nos simulations (figure 14) un état présent à l'intérieur de la bande interdite initialement observée à la figure 10. Cet état intermédiaire peut dès lors modifier la réponse électronique du matériau, puisque les électrons peuvent effectuer une transition à l'intérieur de la bande interdite, qui était impossible dans le cas d'une hétérostructure idéale sans joint. On observe également un état lié à la BV.

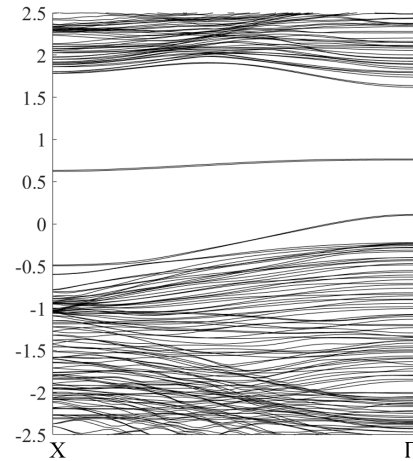


FIGURE 14: Structure de bandes d'une hétérojonction MoS_2/WS_2 avec frontière.

Tout comme le cas de l'hétérostructure sans frontière, nous réalisons des simulations d'images STM sur un intervalle de 0.2 eV autour des états de valence et de conduction afin de visualiser la distribution des charges, mais également autour de l'état intermédiaire.

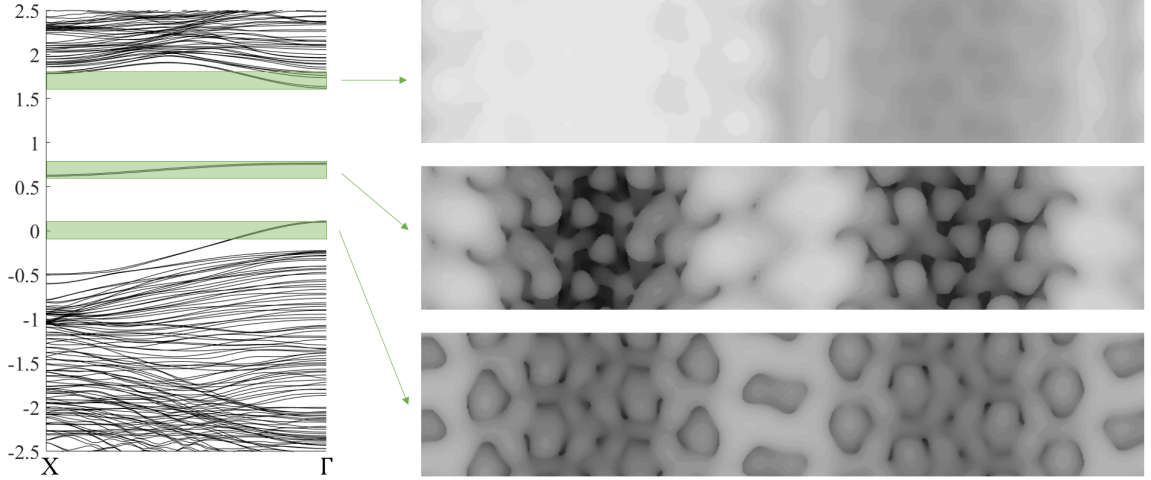


FIGURE 15: Images STM obtenues pour une hétérostructure avec la présence de frontière.

Les images obtenues à la figure 15 montrent une distribution hétérogène des charges pour chacun des intervalles étudié de la structure de bandes.

Pour la BC, on observe toujours une densité de charge supérieure du côté du MoS₂ déjà observée à la figure 11, bien que le contraste soit moins marqué dans le cas présent.

En revanche, les images pour la BV et l'état intermédiaire montrent une distribution globale des charges différente de celle observée précédemment. En effet, on observe une densité plus élevée aux interfaces, avec un contraste plus important dans le cas de l'état intermédiaire. Ces états sont donc principalement créés par les charges situées aux alentours de la frontière.

Ces résultats montrent que l'ajout d'une frontière a un impact visible sur la structure de bandes en créant des états de défaut à l'intérieur de la bande interdite, causés par l'accumulation des charges autour du défaut. Une étude ultérieure permettrait d'évaluer quantitativement les conséquences de cette concentration de charge sur la réponse du matériau. En effet, lorsque cette structure sera intégrée à un appareil électronique et soumis à une différence de potentiel, les charges localisées sur le défaut peuvent être responsables de phénomènes de diffusion des électrons qui participent au courant dans la structure.

Pour utiliser ces matériaux dans le cadre d'applications expérimentales, il serait donc important de connaître la manière dont le courant est affecté par la présence du joint de grains.

4.2 Mirror Twin Boundaries

Un cas particulier de joint de grains sont les MTBs (voir point 2.1.5). Il s'agit du type de joint le plus couramment rencontré lorsqu'il est produit par méthode CVD, largement utilisée pour la production de TMDCs 2D. Puisque cette méthode a également fait ses preuves pour la construction d'hétérostructures latérales de TMDCs 2D [18], il est intéressant de se pencher sur le cas des MTBs.

4.2.1 MoSe₂

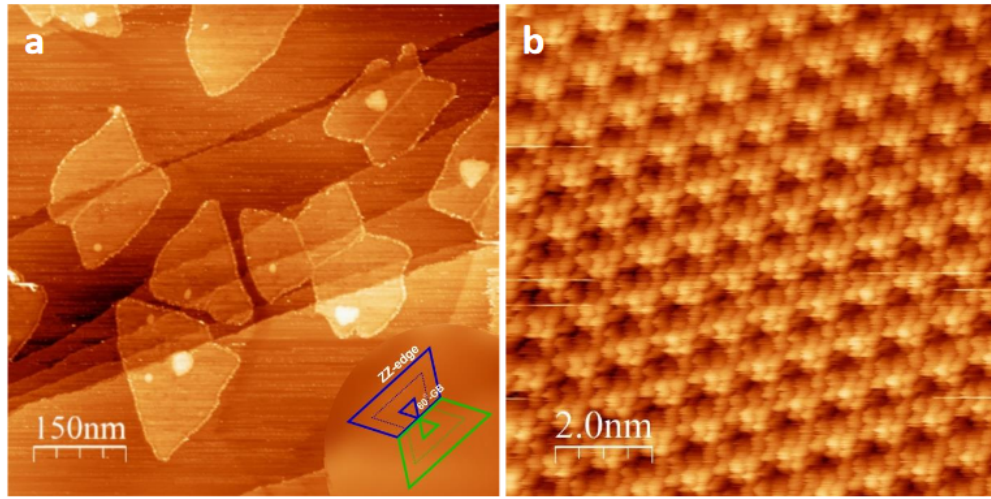


FIGURE 16: Images STM de couches monoatomiques de MoSe₂ sur un substrat de graphite [1].

La présence de MTBs dans un échantillon est liée aux conditions de croissance du matériau. Nos collaborateurs du *Technical Physics and Materials Science Institute* de Budapest ont produit des monocouches de MoSe₂ sur un substrat de graphite par méthode CVD (A.A. Koós, P. Vancsó, G. Dobrik *et al* [1])⁹.

Sur les images STM qu'ils ont réalisées sur ces échantillons, on observe différents sites de croissance pour le MoSe₂ (voir figure 16a). Les bords en zigzag étant plus favorables énergétiquement comparés aux bords en armchair, ces sites ont tendance à croître sous forme de triangle du fait de l'angle de 60° qui sépare deux bords zigzag d'un TMDC [21].

Pour certains de ces sites, on peut remarquer la présence de défauts linéaires. On voit en effet des lignes donnant un signal plus intense à l'intérieur des différents sites, généralement

9. Cette référence est associée à un article en cours de soumission auquel nous avons contribué par le biais des structures étudiées dans ce point.

parallèles à un de ses bords. Il s'agit de joints de grains, qui se sont formés lorsque deux sites de nucléation voisins se rencontrent lors de leur croissance. Dans le cas de deux îlots triangulaires qui se rencontrent avec une direction opposée (voir illustration en bas à droite de la figure 16a), on obtient le type de joint de grains qui nous intéresse, appelé MTB.

La figure 16b montre une image plus rapprochée d'un plan de MoSe_2 . On y voit des motifs périodiques triangulaires d'une dizaine d'Ångström de côté, équivalant à 3 cellules unités du MoSe_2 également visibles sur l'image. Ces variations de contraste périodiques sont un effet de Moiré causé par la superposition de la maille du TMDC et de celle du substrat de graphite sur lequel il croît. Pour les calculs réalisés dans le cadre de ce travail, le substrat n'a pas été pris en compte à cause du temps en calcul que nécessiterait une telle relaxation¹⁰.

La figure 17 montre les images STM obtenues par nos collaborateurs sur différentes parties de l'échantillon présentant une MTB. On peut directement observer que certaines de ces MTBs apparaissent plus ordonnées que les autres.

La figure 17a montre le cas d'une MTB dont la structure est ordonnée. La figure 17b montre différentes images de MTB moins ordonnées. Pour chacune d'entre elles, l'angle formé par la direction zigzag et la MTB (cf. figure 2, point 2.1.5) est repris dans le coin supérieur droit de l'image. En comparant de nombreuses images, il ressort que l'apparition d'une MTB ordonnée ou non soit principalement dictée par l'orientation relative de celle-ci par rapport à la direction zigzag du MoSe_2 ; les MTB les plus ordonnées correspondant au cas où la MTB est alignée avec la direction zigzag.

Dans l'échantillon réalisé par ces collègues, les

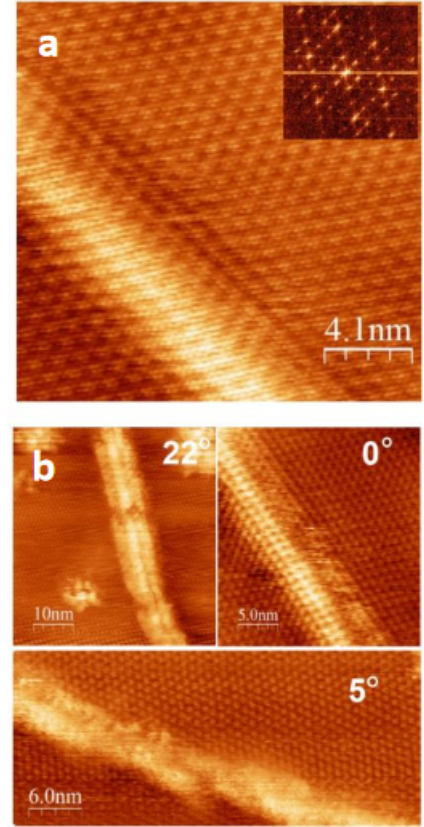


FIGURE 17: Images STM de différentes MTBs de l'échantillon de MoSe_2 [1].

10. Puisque le TMDC interagit avec le substrat via les forces de Van der Waals, les effets de ces interactions sur la couche électronique externe du TMDC opposée au substrat ne sont pas prévalents. Dans le cadre de ce travail, nous décidons donc de négliger ces interactions. En ce qui concerne l'effet de Moiré, il résulte uniquement en un modèle géométrique pouvant être superposé à nos résultats.

MTBs ordonnées (0°) sont les plus souvent rencontrées. Cela est dû à la croissance du TMDC qui s'aligne selon l'orientation du réseau du substrat de graphite, assurant que les joints de grains qui apparaissent soient des MTBs. Les bords zigzag étant les plus stables, la formation de MTBs selon cette direction est alors énergétiquement favorable.

Pour ces raisons, nous allons étudier dans ce chapitre les différentes MTBs présentées dans la référence 15, qui sont différentes géométries possibles de MTBs pouvant se former au contact de 2 bords zigzag délimités aussi bien par des atomes de métal ou de chalcogène.

Il n'est cependant pas possible de créer un matériau périodique continu en n'utilisant qu'un seul type de MTB. Pour contourner ce problème, nous allons étudier ces MTBs pour des matériaux se présentant sous la forme de rubans (figure 18).

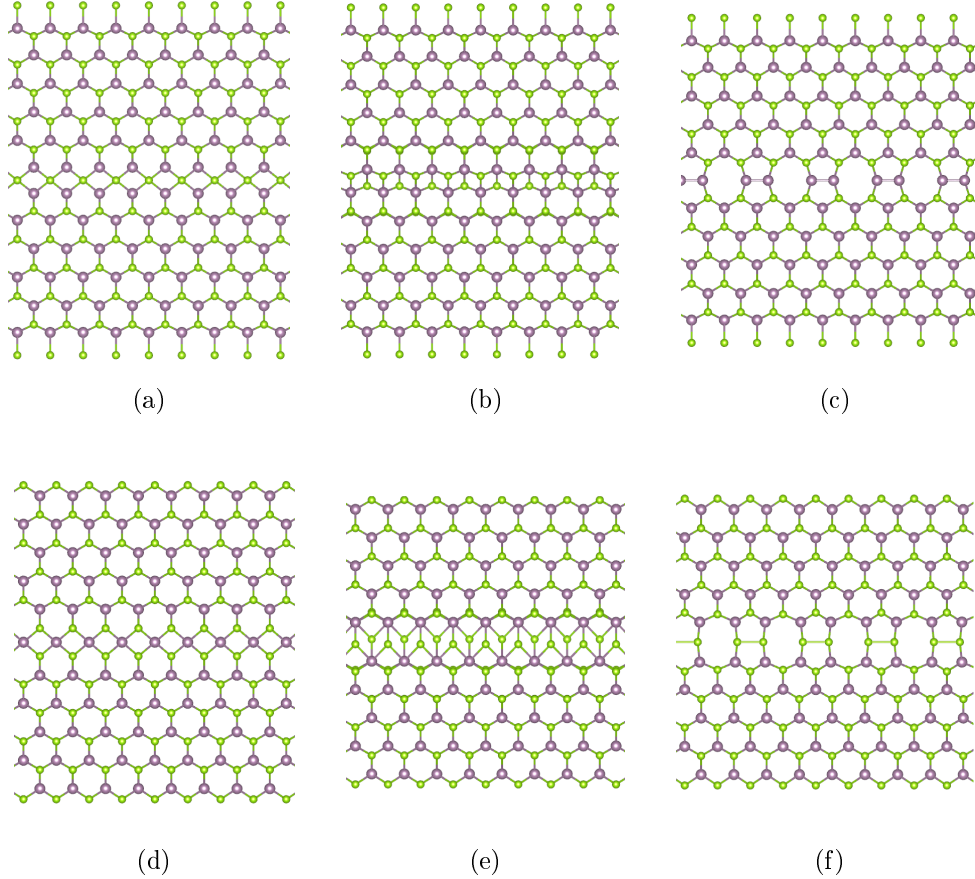


FIGURE 18: Rubans de MoSe₂ avec présence de MTBs. Les atomes de Mo et Se sont respectivement représentés en mauve et en vert.

Sur cette figure, on peut classer ces MTBs selon deux catégories. Les MTBs des sous-figures (a), (b) et (c) sont des joints formées au contact de deux bords zigzag dont les atomes formant les liaisons avec la MTB sont des atomes de sélénium, contrairement au cas des sous-figures (d), (e) et (f), dont la MTB est liée à un bord zigzag formé par des atomes de molybdène. On référencera respectivement ces deux groupes sous le nom de MTBs de type zz-Se et MTBs de type zz-Mo. Dans le cas des MTBs zz-Se, les bords extérieurs de ces rubans sont formés par des bords zigzag de molybdène. Puisque ces derniers sont très réactifs, nous avons passivé ces bords de molybdène avec un dimère de sélénium, similairement à ce qui a pu être observé expérimentalement pour les bords zigzag de molybdène dans des rubans de MoS₂, qui sont passivés par des dimères de soufre [20].

Afin de minimiser les différences entre les résultats de nos calculs sous forme de rubans et ceux d'un matériau continu, nous devons nous assurer d'avoir le moins d'interactions entre : les bords d'un ruban et de son ruban voisin ; et les bords d'un ruban et sa MTB. Pour cela, nous devons nous assurer d'avoir une distance raisonnable entre ces différents systèmes, sans trop compromettre le temps de calcul. Nous choisissons de séparer chacun des rubans d'une distance de l'ordre de 15 Ångström, et de travailler sur des rubans d'une largeur de l'ordre de 30 Ångström. La relaxation de ces systèmes a été effectuée avec une énergie de coupure de 400 eV et une grille de points k de 8x1x1.

Les structures de bandes obtenues se trouvent en figure 19. Ces calculs ont été effectués sans tenir compte de la polarisation du spin.

Sans surprise, on remarque pour chaque structure la présence d'états entre la BV et la BC. Cependant, ces états ne sont pas tous causés par la présence d'une MTB. En effet, certains de ces états sont dus à l'existence de bords, puisque nous travaillons ici avec des rubans et non un matériau continu.

En analysant la contribution des orbitales pour chaque état passant dans la bande interdite, nous pouvons différencier les états de défaut créés par la MTB des états de défauts dus aux bords du ruban. Les états colorés en vert correspondent aux états localisés autour du joint. Les autres états non colorés visibles dans la bande interdite sont des états localisés aux bords, et ne seraient donc pas visibles sur la structure de bandes d'un matériau continu. De manière générale, on observe un nombre supérieur d'états de défaut à l'intérieur de la bande interdite dans le cas des MTBs de type zz-Mo.

La structure de bandes de la MTB (a) a été calculée dans l'article de la référence [15]. Nos calculs sont en accord avec leurs résultats.

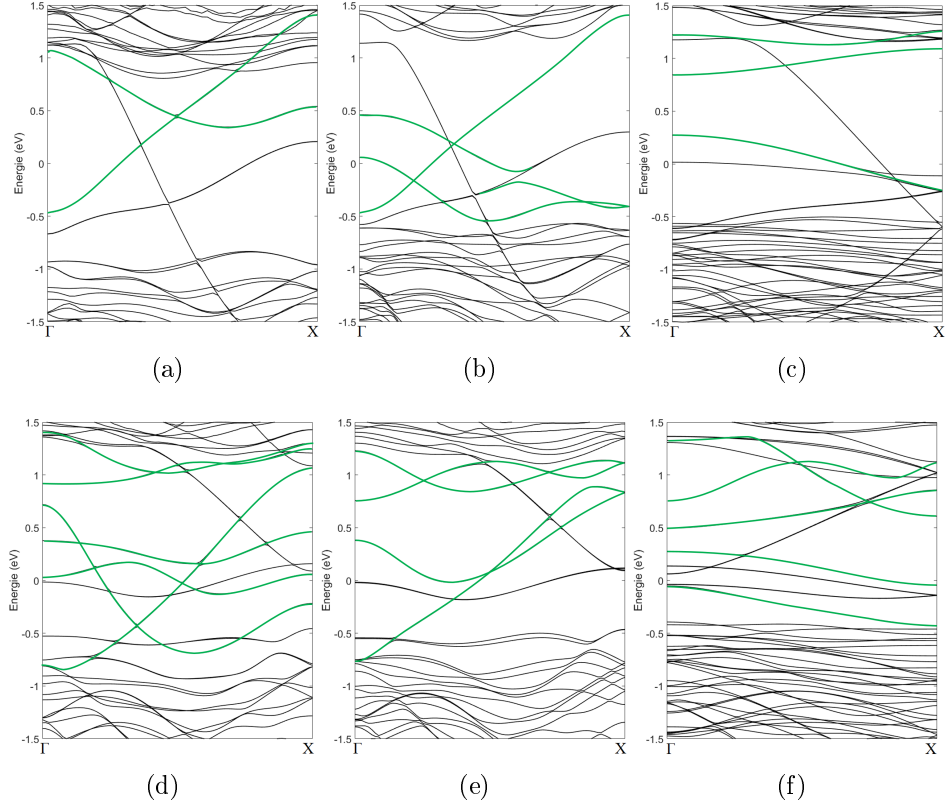


FIGURE 19: Structures de bandes des différents systèmes de MoSe2 respectivement présentés à la figure 18. Les états de défaut causés par les MTBs sont colorés en vert.

En prenant en compte la polarisation du spin, nous pouvons remarquer sur les structures de bandes de la figure 20 que ces matériaux possèdent du magnétisme. Cependant, il est important de savoir si les bandes concernées par la magnétisation proviennent du joint ou bien d'ailleurs dans le système.

Afin de visualiser la localisation des charges responsable du magnétisme, nous avons calculé la différence entre la densité de charge associée au spin up et la densité de charge associée au spin down au sein de ces systèmes. En observant la figure 21, on peut remarquer que chacun des rubans possèdent des bords magnétiques. En ce qui concerne les MTBs en question, seules les MTBs (b), (c) et (d) présentent du magnétisme. Pour les bords, on remarque que le magnétisme est causé par les atomes de sélénium (sauf dans le cas de la figure 21c). À l'inverse, ce sont les atomes de métal qui sont à l'origine de la magnétisation des MTBs. Dans les deux cas, il s'agit de magnétisme très localisé. En effet, les isosurfaces représentées à la figure 21 ne s'étendent pas sur des distances supérieures aux distances interatomiques du matériau.

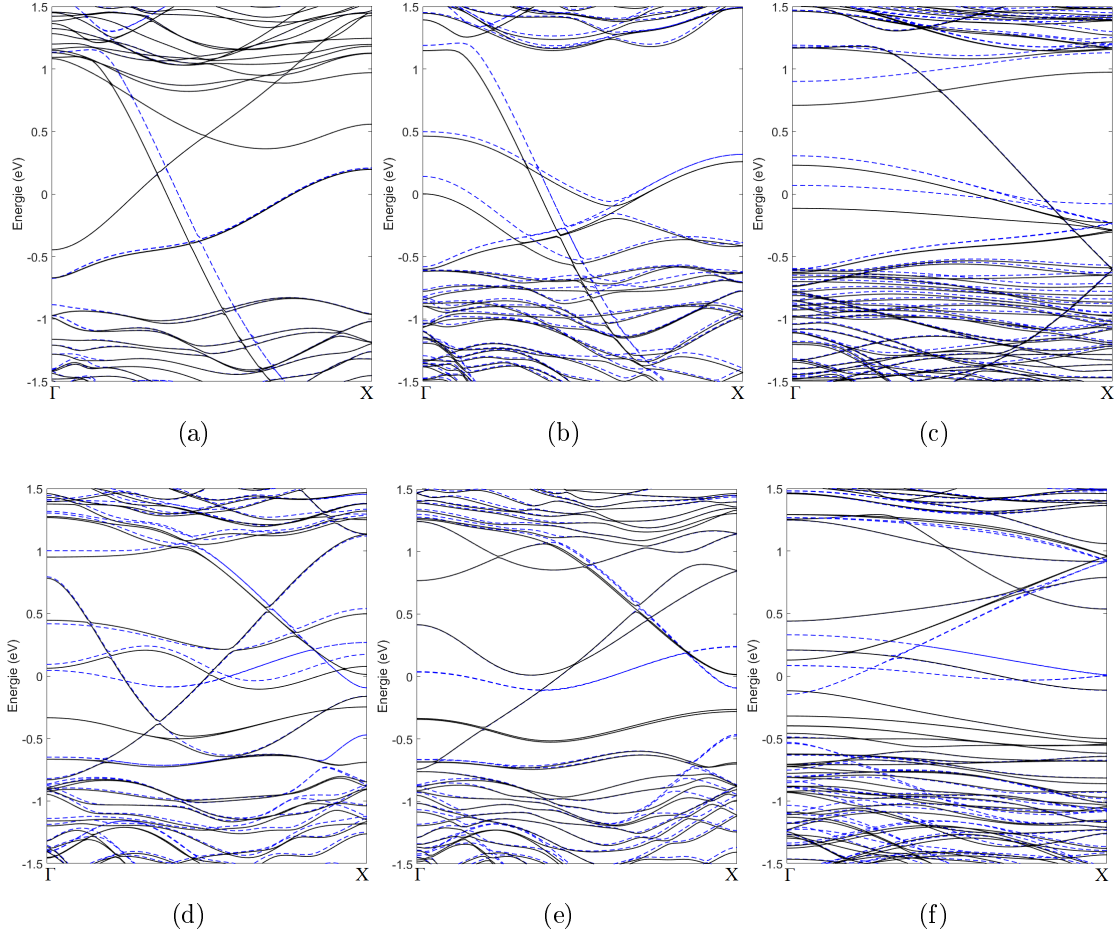


FIGURE 20: Structures de bandes des différents systèmes de MoSe_2 avec polarisation du spin. En noir figurent les bandes associées au spin down et en bleu celles associées au spin up.

Expérimentalement, Il est commode de caractériser les TMDCs à deux dimensions via STM. Cependant, puisque l'image obtenue ne dépend pas uniquement de la topologie du matériau mais également de la répartition des charges, il n'est pas simple de pouvoir déterminer la structure de la MTB uniquement à partir de son image STM expérimentale. Pour chacune des MTBs étudiées dans cette section, nous avons simulé leur image STM (figure 22) afin de fournir un outil de comparaison permettant de faire le lien entre image STM et structure de la MTB.

L'image STM expérimentale de la figure 17a obtenue par nos collègues montre une MTB de type (a). On peut voir sur l'image de notre simulation que la bande claire située autour de la MTB présente une mince ligne plus sombre en son centre qu'on ne retrouve pas sur les images expérimentales. Outre les approximations numériques explicitées dans cette section, ces déviations peuvent notamment être expliquées par le fait que les images expérimentales

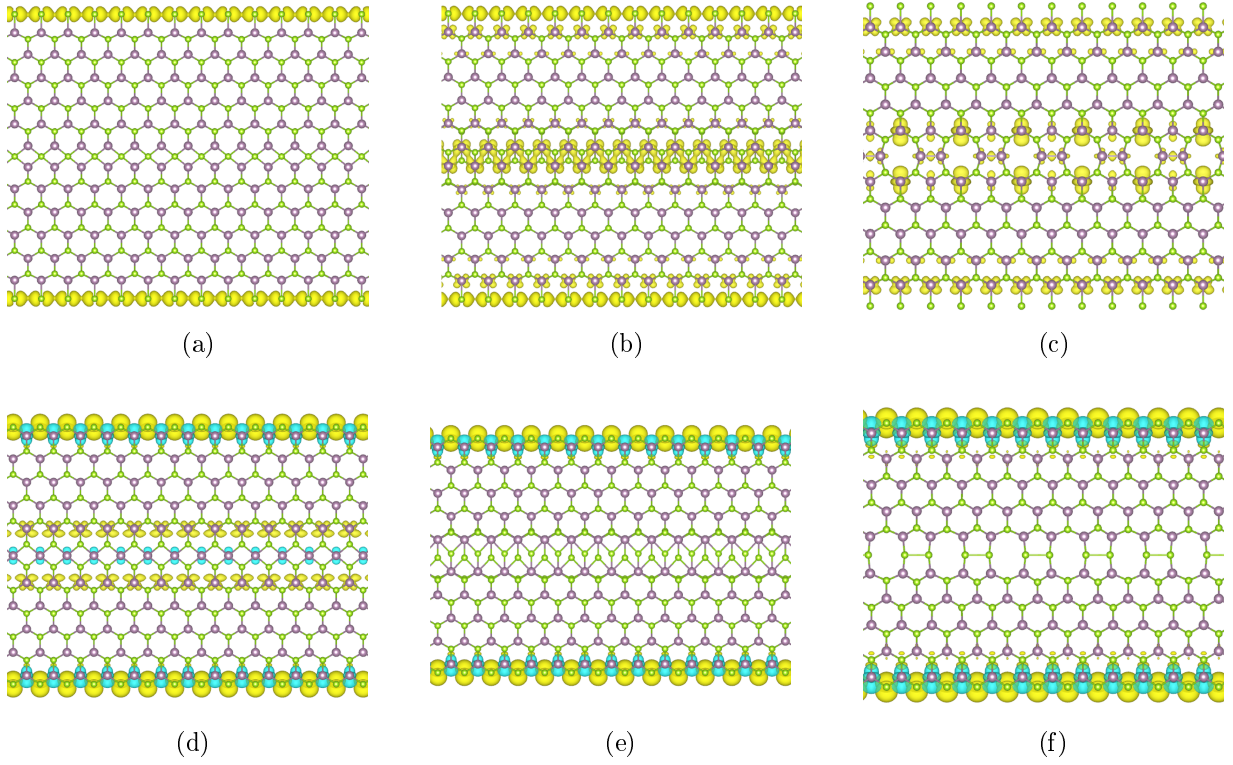


FIGURE 21: Répartition du magnétisme caractérisant la différence entre la densité de charge associée au spin up et au spin down pour les différents rubans de MoSe_2 étudiés . Les zones colorées en jaune (valeur positive) et en bleu (valeur négative) représentent l'isosurface de niveau $0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

sont réalisées à température ambiante. En faisant abstraction de la présence de cette bande sombre, l'image simulée obtenue à la figure 22a est globalement en accord avec l'observation.

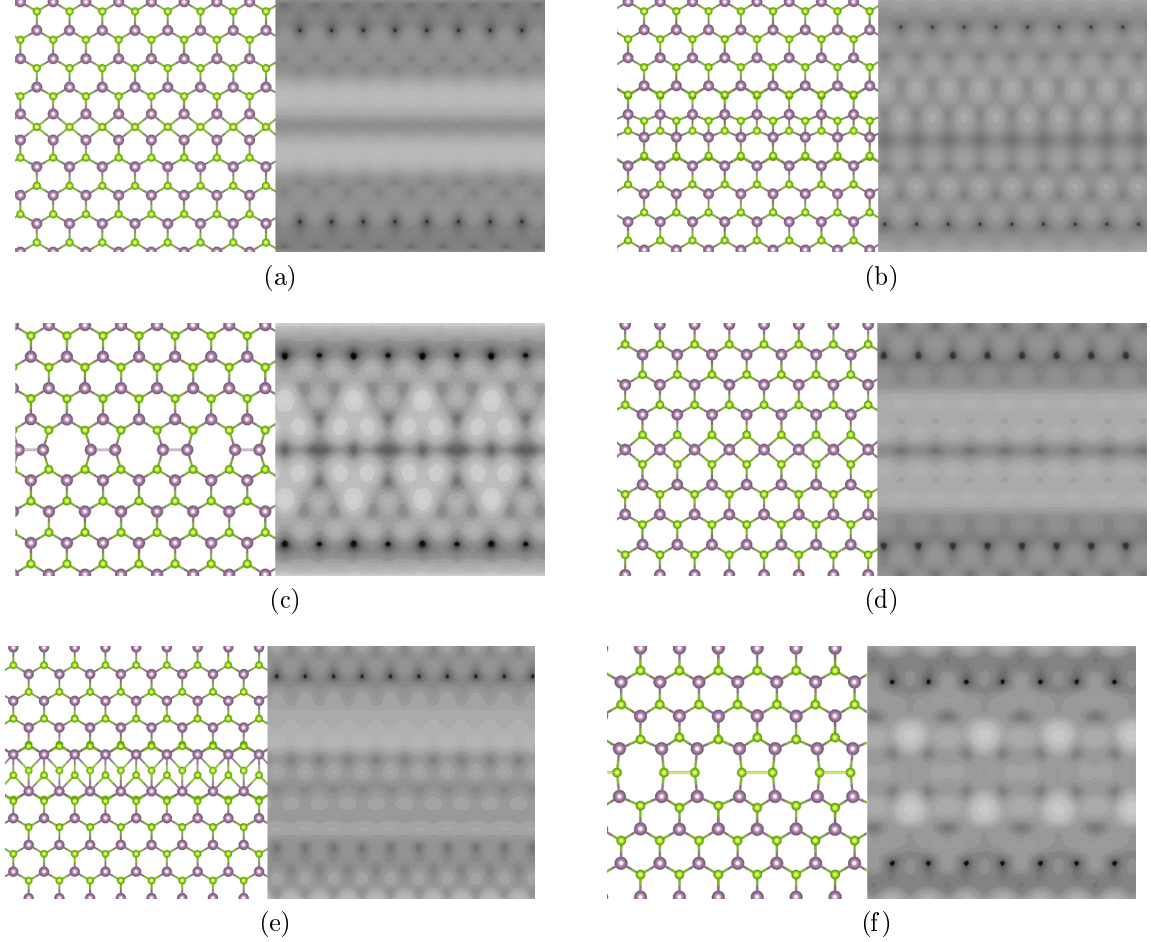


FIGURE 22: Simulations d'images STM des différentes MTBs.

4.2.2 MoTe_2

Bien que moins étudié que le MoSe_2 , le MoTe_2 est également un TMDC 2D dont l'intérêt est grandissant. Dans le cas de ce dernier, il est également possible de rencontrer des MTBs dans des échantillons 2D de ce matériau, comme ce fut le cas pour des monocouches produites par MBE [22, 23].

Cependant, aucune étude systématique des propriétés de MTBs de MoTe_2 n'a encore été réalisée jusqu'à présent. C'est pourquoi dans ce chapitre nous allons étudier les MTBs dont les géométries sont présentées à la figure 18, mais où les atomes de sélénium sont remplacés par des atomes de tellure, et les dimensions de la supercellule sont multipliées par le rapport entre le paramètre de maille du MoTe_2 et celui du MoSe_2 calculés dans la section 3.3. Les paramètres de la relaxation sont identiques à ceux utilisés pour la relaxation des rubans de MoSe_2 .

Les structures de bandes de ces systèmes sont représentées à la figure 23. Tout d'abord, on remarque que la taille de la bande interdite des rubans de MoTe_2 est plus faible que pour le MoSe_2 (en accord avec les résultats du point 3.3).

Tout comme pour le cas du MoSe_2 , on observe des états à l'intérieur de la bande interdite, dûs à la présence de bords et de la MTB qui perturbent la périodicité du réseau. À nouveau, nous avons représenté en vert les états provenant de la MTB. Similairement aux résultats du point précédent, on observe plus d'états de défaut dans le cas des MTBs de type zz-Mo que dans celui des MTBs de type zz-Te.

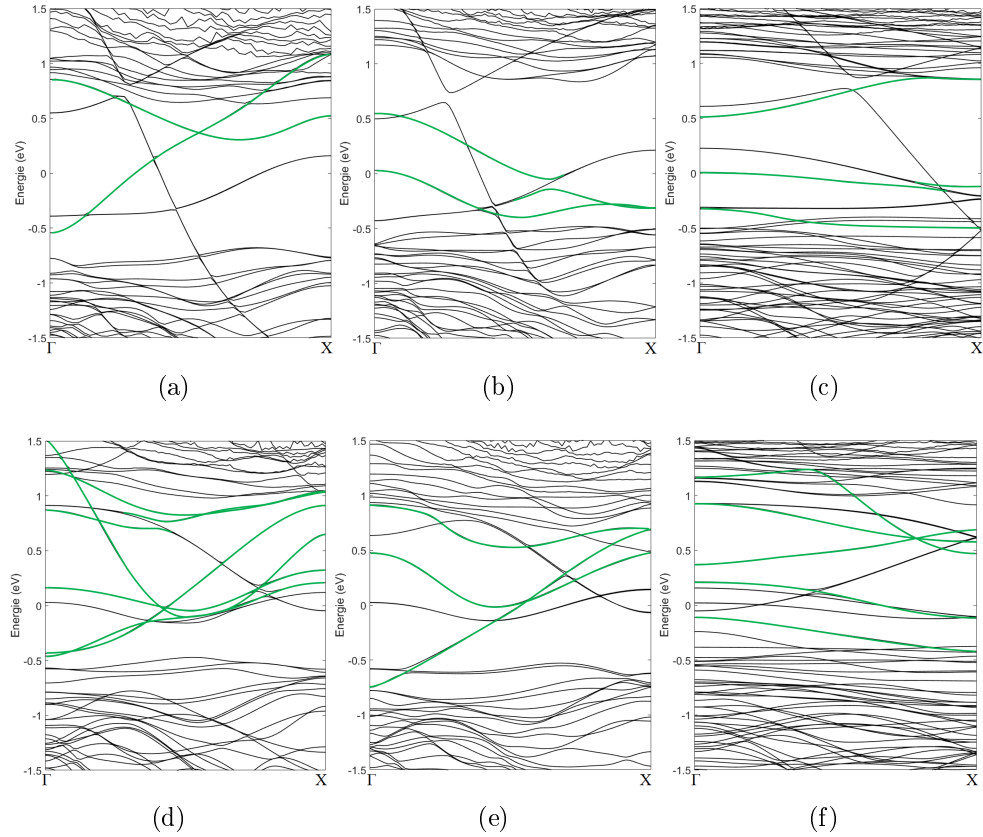


FIGURE 23: Structures de bandes des différents systèmes de MoTe_2 , dont les géométries sont présentées à la figure 18. Les états de défaut causés par les MTBs sont colorés en vert.

Nous avons également réalisé une relaxation du système en prenant en compte la polarisation du spin afin de déterminer quelles sont les MTBs qui présentent du magnétisme. Les structures de bandes et la représentation du magnétisme au sein du matériau sont représentées en figure 24 et 25.

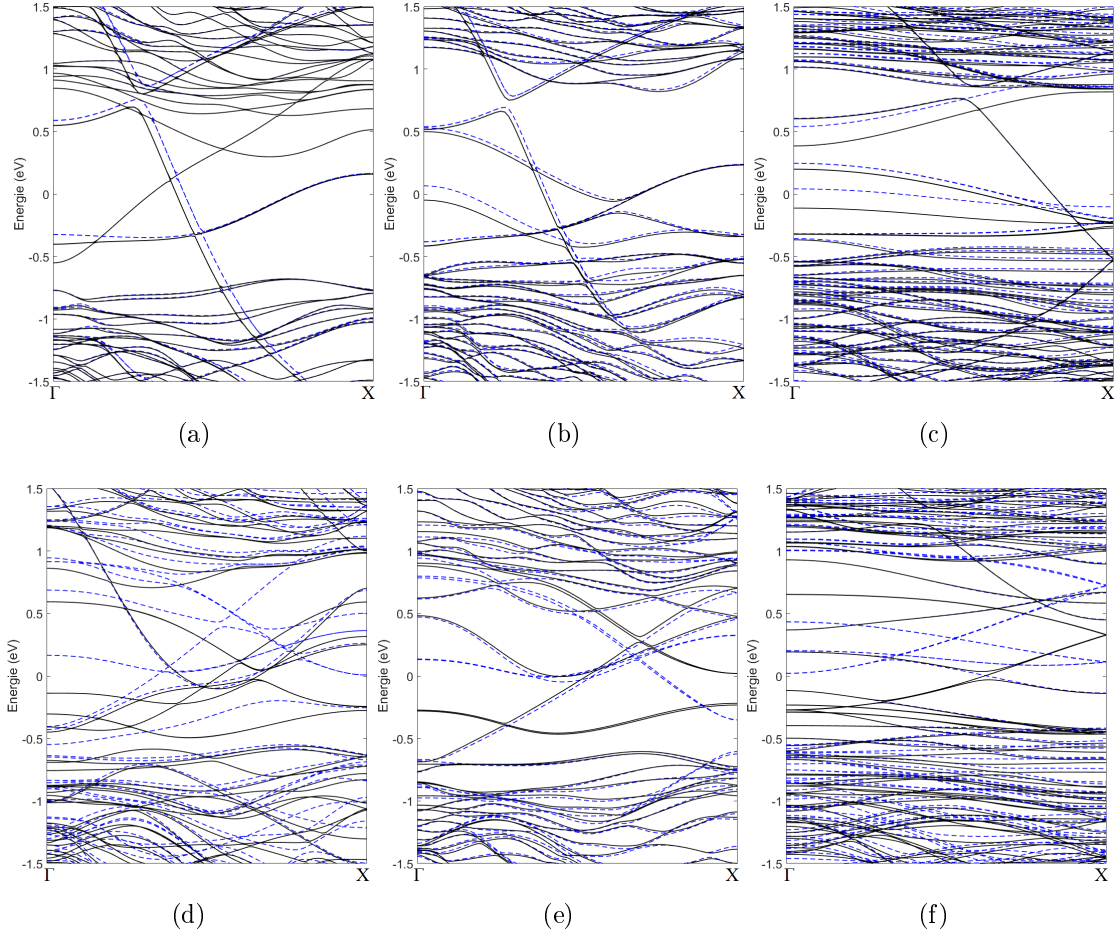


FIGURE 24: Structures de bandes des différents systèmes de MoTe2 avec polarisation du spin. En noir figurent les bandes associées au spin down et en bleu celles associées au spin up.

En observant la figure 25, on remarque des résultats similaires à ceux observés à la figure 21 pour le MoSe₂ dans la section précédente. En effet, tout comme pour ce dernier, on observe que chacun des rubans possède des bords magnétiques par les atomes de chalcogène, et que seules les MTBs (c), (d) et (e) sont magnétiques, et ce via les atomes de molybdène.

De ce fait, on peut supposer que la géométrie de la MTB dans un TMDC joue sur le magnétisme un rôle plus important que sa composition. On peut toutefois observer sur la figure 25d que le magnétisme de la MTB ne provient pas des mêmes atomes de molybdène que pour le cas de la figure 21b, témoignant dans ce cas ci un effet causé par la composition du matériau dans le cas d'une même géométrie de MTB.

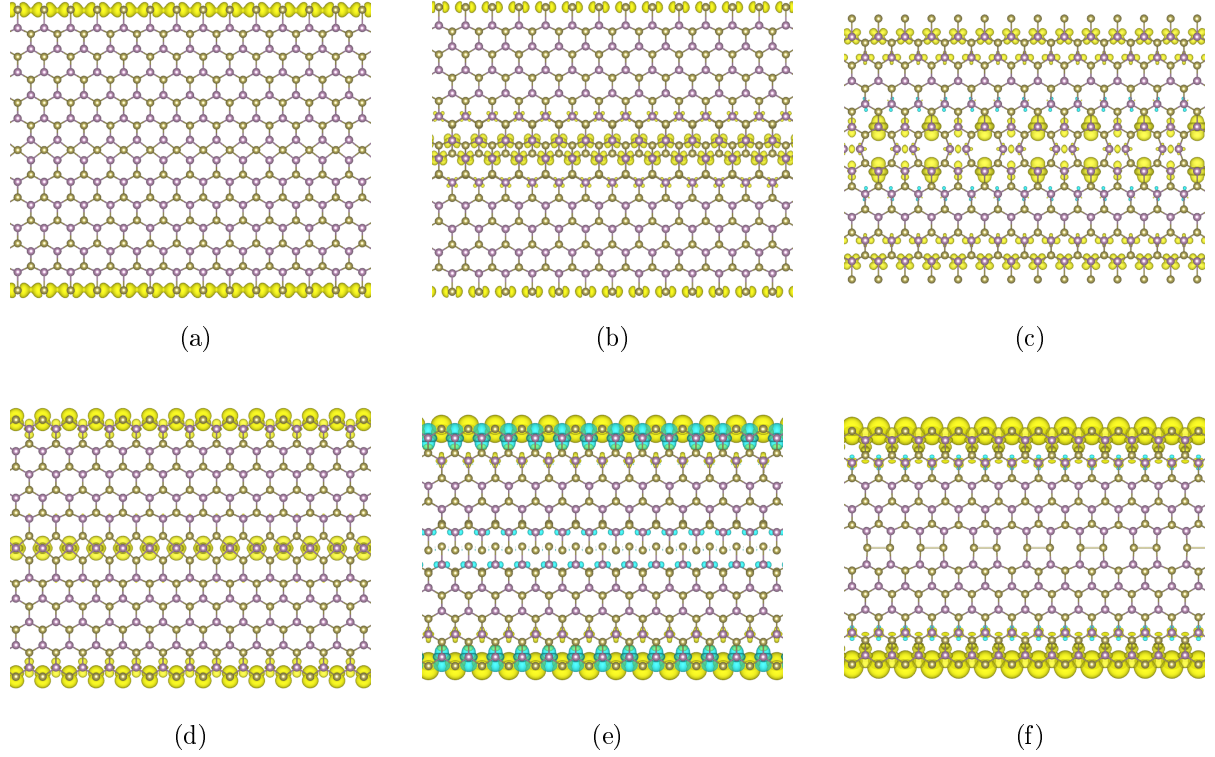


FIGURE 25: Répartition du magnétisme caractérisant la différence entre la densité de charge associée au spin up et au spin down pour les différents rubans de MoSe₂ étudiés . Les atomes de Mo et de Se sont respectivement représentés en mauve et en brun. Les zones colorées en jaune (valeur positive) et en bleu (valeur négative) représentent l'isosurface de niveau 0,001 e/Å³.

4.2.3 Étude complémentaire sur la stabilité d'une MTB

Afin de vérifier la stabilité des MTBs¹¹, nous avons relaxé¹² les rubans des figures 18 (a) et (d) en éloignant de 0,3 Ångström les atomes d'une des deux parties séparées par la MTB. Nous rendons ainsi asymétriques les conditions initiales de part et d'autre de la MTB, et pouvons vérifier si la symétrie des MTBs observées en figure 18 dépendent ou non de la symétrie des conditions initiales de la relaxation.

11. Cette vérification est motivée ultérieurement dans la section 4.3.1

12. En conservant les mêmes paramètres que dans les sections précédentes

Dans le cas de la MTB formée par les atomes de sélénium, la structure résultant de la relaxation est semblable au résultat montré à la figure 18 (a).

Pour la MTB composée d'atomes de molybdène par contre, le résultat (figure 26) n'est plus une structure symétrique comme dans le cas de la figure 18 (d). La ligne d'atomes de molybdène formant le joint s'est décentrée vers la partie du ruban de laquelle elle était le plus proche au moment de la relaxation.

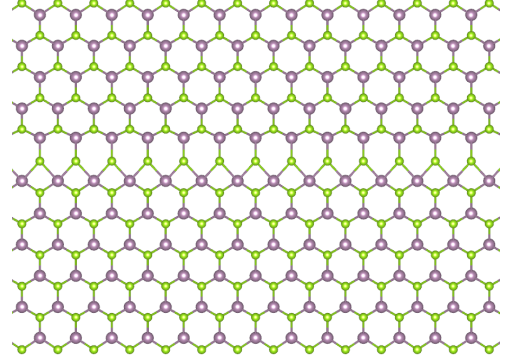


FIGURE 26: Résultat de la relaxation d'une MTB de Mo au départ de positions asymétriques.

En comparant les énergies des deux systèmes, on remarque que la supercellule pour la configuration symétrique possède un gain énergétique de près de 0.4 eV par rapport à la supercellule de la configuration asymétrique (ce qui correspond à environ 0.01 eV par atome)¹³. Ces résultats suggèrent que la position symétrique de la MTB est un état métastable. En effet, puisque l'énergie de la position asymétrique est énergétiquement la plus favorable, la relaxation devrait naturellement s'effectuer dans ce sens. On peut alors expliquer le fait que la configuration de départ symétrique est préservée lors de la relaxation du fait de la présence d'une barrière énergétique entre les états relaxés symétrique et asymétrique.

De ce fait, il paraît naturel de penser que si une MTB de type (d) devait se former lors de la réalisation d'un échantillon de MoSe₂, elle présenterait plus probablement la configuration asymétrique plus stable de la figure 26. Cependant, puisque expérimentalement la formation d'une MTB sous CVD dépend de la cinétique lors du processus de croissance et des interactions avec le substrat, on ne peut pas prédire avec exactitude le comportement d'une structure dans de telles conditions uniquement à partir du processus de relaxation effectué lors de nos calculs.

Le fait de considérer la présence d'un substrat pourrait par exemple favoriser l'apparition d'une MTB de molybdène symétrique via la périodicité du matériau composant le substrat.

13. Il est intéressant de souligner le fait que les systèmes 1D peuvent subir une modification de leur périodicité capable de réduire l'énergie du système. Cette modification, appelée distorsion de Peierls, se produit lorsque l'énergie perdue par le réarrangement de la structure électronique du matériau compense suffisamment le gain en énergie du système causé par le réarrangement des ions. Ce type de distorsion a déjà pu être observé expérimentalement à basse température sur des MTBs de sélénium dans des échantillons de MoSe₂ [24], ce qui suggère que cet effet pourrait se produire dans d'autres systèmes de MTBs à 1D. Cependant, dans le cas étudié dans cette section, des calculs supplémentaires seraient nécessaires afin de clarifier la nature de la distorsion observée.

Vu l'augmentation significative en temps de calcul qu'impliquerait la prise en compte du substrat, ces calculs ne sont pas réalisés dans le cadre de ce travail.

Néanmoins, nous pouvons toujours calculer la structure de bandes de la version asymétrique de la MTB de molybdène à titre de comparaison avec celle de la configuration symétrique.

On peut voir sur les structures de bandes de la figure 27 que la position de la MTB a un impact visible sur l'allure générale de la structure de bandes. Dans le cadre d'études ultérieures, il peut donc être intéressant d'étudier plus en détail les différences engendrées sur les propriétés électroniques en fonction de la symétrie de ces MTBs.

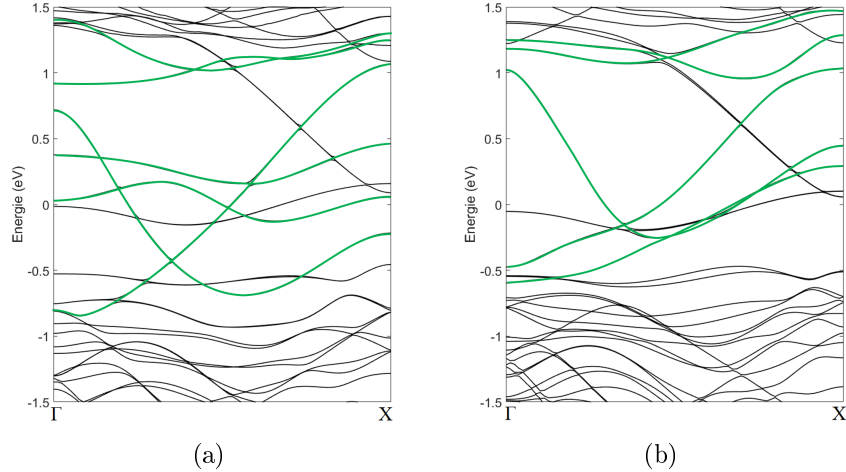


FIGURE 27: Comparaison des structures de bandes des configurations (a) symétrique, calculée précédemment dans la section 4.2.1, et (b) asymétrique des atomes de molybdène de la MTB.

4.3 Hétérostructures avec une MTB comme joint de grains

Comme nous l'avons vu dans la section 4.1, la présence ou non d'un joint de grains à l'interface d'une hétérostructure modifie les propriétés électroniques de celle-ci. Grâce à l'intérêt qui leur sont portées, des méthodes expérimentales pour créer des hétérostructures latérales de TMDCs ont déjà pu être développées [25, 26]. Cependant, peu de modèles existent afin de caractériser l'interface de ce type de structure.

Les MTBs étant très communément rencontrées lors de la croissance de TMDCs tels que le MoSe_2 , il est possible que ce genre de défaut puisse survenir à l'interface d'une hétérostructure de TMDC. Cependant, il n'existe pas d'études théoriques sur le comportement électronique de telles structures pour différentes géométries de MTBs. C'est pourquoi nous allons nous intéresser aux cas d'hétérostructures latérales pour lesquelles le joint de grains qui connecte les deux matériaux est une MTB. Les cas les plus intéressants à étudier sont ceux pour lesquels les matériaux possèdent un grand écart entre les tailles de leur bande interdite.

En regardant le tableau reprenant la valeur en eV des bandes interdites des différents matériaux étudiés (page 18), on constate que les matériaux pour lesquels l'écart des bandes interdites est le plus grand sont le WS_2 (1,81 eV) et WTe_2 (1,05 eV). Cependant, comme énoncé au point 2.2, les matériaux de même métal et de chalcogène différent possèdent des paramètres de mailles qui ne coïncident pas.

Cette constatation est confirmée dans la section 3.3 via le tableau page 17, qui montre également que l'écart entre les paramètres de maille du WS_2 et du WTe_2 (respectivement 3,18 et 3,55 Å) est le plus conséquent parmi les matériaux étudiés dans ce travail.

Étant donné les conditions périodiques qui doivent être appliquées aux supercellules, deux possibilités sont envisageables pour construire une hétérostructure latérale à partir de ces deux matériaux.

La première demanderait de soumettre le matériau à de fortes contraintes. Une relaxation complète du système avec modification de la taille de la supercellule est alors nécessaire, ce qui augmenterait fortement le temps de calcul.

La seconde serait d'agrandir significativement la largeur de la supercellule afin de trouver le plus grand commun multiple du paramètre de maille des deux matériaux. Cette solution, en plus de demander un temps de calcul bien plus conséquent est également incompatible avec la possibilité de créer une MTB, puisque le nombre de liaisons possibles de part et d'autre du joint de grains n'est pas identique.

Pour ces raisons, nous décidons donc d'investiguer le cas d'hétérostructures composées de matériaux dont les paramètres de maille sont identiques.

4.3.1 Hétérostructure MoSe₂/WSe₂

Nous allons tout d'abord nous pencher sur le cas d'hétérostructures composées de MoSe₂ et de WSe₂, dont les bandes interdites diffèrent de 0,10 eV.

Puisque la MTB (a) de la figure 26 est la plus communément rencontrée lors de la croissance sous CVD d'un plan de MoSe₂, nous choisissons d'utiliser cette géométrie de joint de grains pour connecter entre elles les deux régions de l'hétérostructure. Cependant, pour avoir un matériau continu sous les contraintes de périodicité imposées par la DFT, nous devons utiliser à la fois une MTB de chalcogène et une MTB de métal. Pour cette dernière, nous choisissons d'utiliser la géométrie de la MTB (d) pour des raisons de symétrie.

Étant donné que ce joint sépare deux régions dont le métal qui les compose est différent, la MTB formée par les atomes de métal peut être composée d'atomes soit de molybdène soit de tungstène. Nous décidons d'investiguer ces 2 cas parallèlement.

Une distance de l'ordre de 15 Ångström sépare la MTB de chalcogène de la MTB de métal pour la raisons habituelle de limiter leurs interactions sans trop compromettre le temps de calcul. L'énergie de coupure utilisée pour la relaxation est de 400 eV avec une grille de points k de $8 \times 1 \times 1$. Par souci de comparaison, nous étudions également le cas d'une hétérostructure sans joint de grains. Les structures relaxées de ces systèmes se trouvent en figure 28.

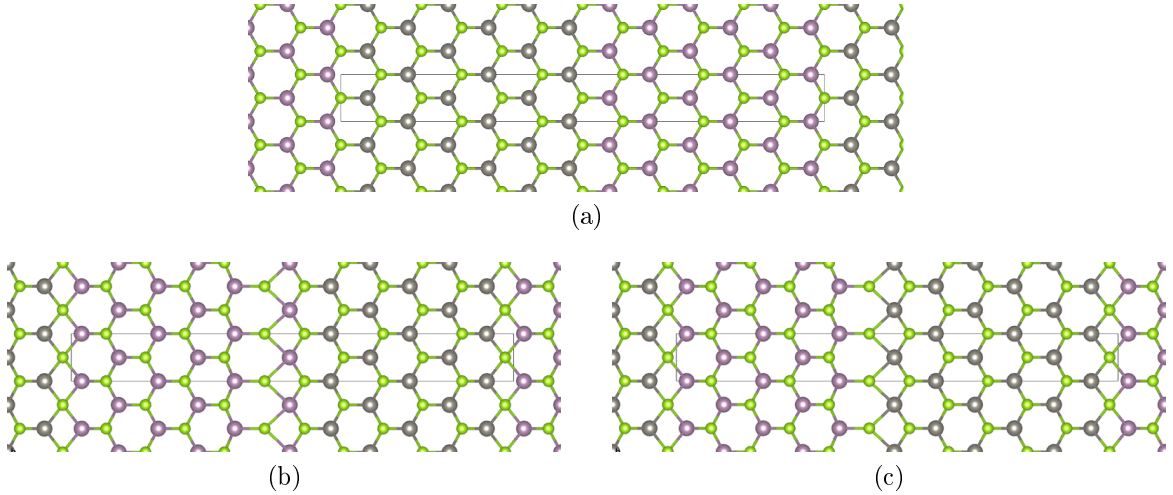


FIGURE 28: Hétérostructures de MoSe₂/WSe₂. Les atomes de Mo, W et Se sont respectivement représentés en mauve, gris et vert. La supercellule du système est représentée par le rectangle gris. (a) : Hétérostructure connectée sans joint de grains. (b) et (c) : Hétérostructures connectées par des MTBs. La MTB d'atomes de métal, Mo pour (b) et W pour (c), se trouve au centre de la supercellule et la MTB de chalcogène (Se) sur ses extrémités.

On constate que la géométrie de la MTB métallique dans l'hétérostructure diffère de celle du cas de la MTB de la figure 18 (d). En effet, la symétrie de la MTB du matériau pur n'est pas conservée après la relaxation dans le cas de l'hétérostructure, la ligne formée par les atomes métalliques du joint s'étant décentrée latéralement.

Au départ de la relaxation dans le cas de l'hétérostructure, on a une asymétrie des conditions initiales autour de la MTB due au fait de la différence de composition de part et d'autre du joint. Cependant, puisque seule la MTB métallique s'est décentrée, on peut en déduire qu'elle est plus sensible aux conditions initiales que la MTB chalcogénique. Afin de vérifier la stabilité de ces MTBs lorsqu'elles sont composées d'un seul matériau, nous avons effectués les calculs complémentaires présentés au point 4.2.3.

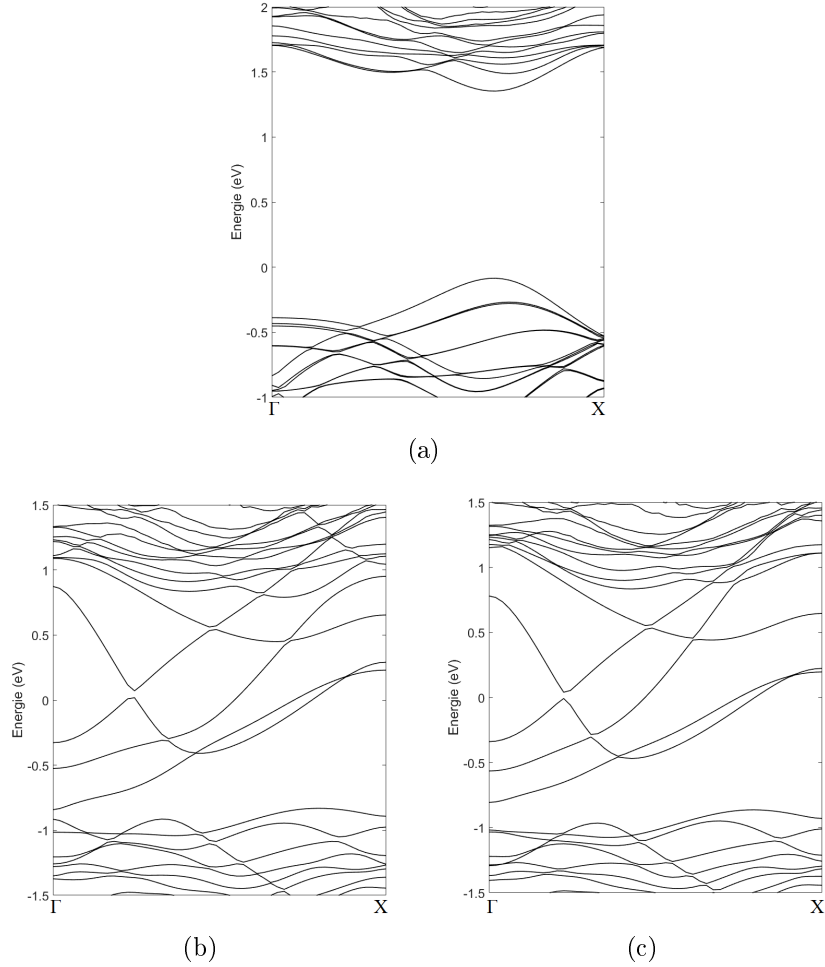


FIGURE 29: Structures de bande respectives des systèmes présentés à la figure 28.

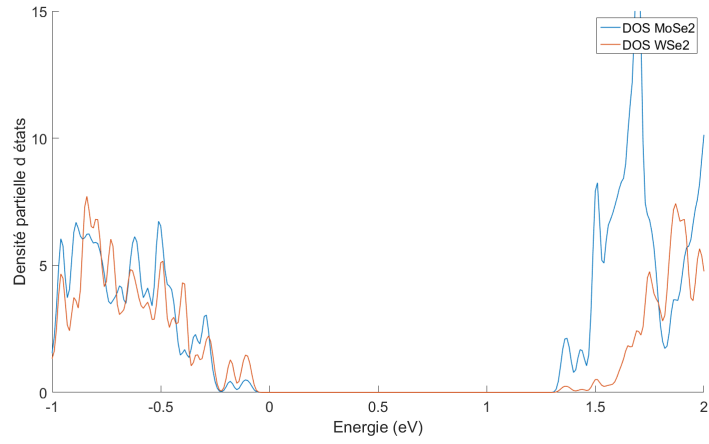
Les structures de bandes des différents systèmes se trouvent en figure 29. On observe à nouveau des états à l'intérieur de la bande interdite dans le cas des hétérostructures comportant des MTBs (sous-figures (b) et (c)). Puisque nous travaillons ici avec des matériaux continus et non plus sous forme de rubans, tous les états visibles dans la bande interdite sont des états de défaut créés par la présence des MTBs¹⁴. En effet, on peut constater que la structure de bandes du matériau sans joint de grains (sous-figure (a)) ne montre aucun état dans sa bande interdite. La similarité des deux structures de bandes comportant des MTBs montrent que la nature des atomes de métal dans la MTB a peu d'importance dans les propriétés qu'elle confère à l'hétérostructure.

Afin de déterminer l'alignement des BV et de BC à travers les deux régions de l'hétérostructure, nous avons également calculé la densité d'états électroniques de ces systèmes. Pour chacune des hétérostructures, nous avons comparé les densités partielles d'états pour les deux régions qui composent le matériau, en considérant les atomes se situant entre les deux jonctions afin de minimiser les effets de ces dernières sur les résultats. En alignant les courbes selon le niveau de Fermi du matériau (figure 30), on peut comparer la position de la bande interdite des deux régions et déterminer la manière dont s'alignent les BV et BC des deux régions.

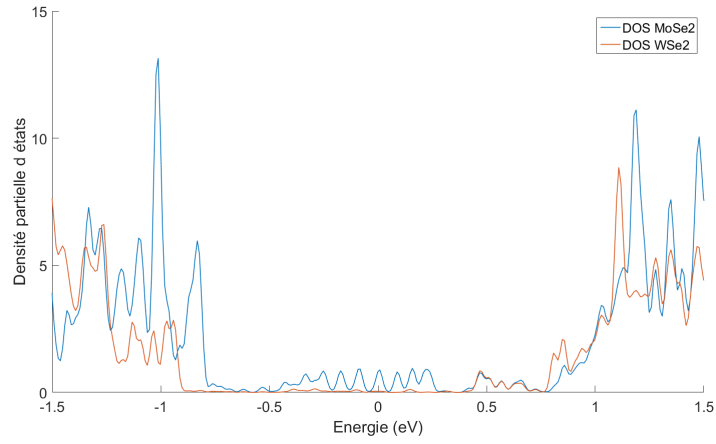
La sous-figure (a) correspond aux résultats pour le matériau sans joint. Lorsqu'on regarde la BV du matériau, on peut voir les derniers états apparaître au même endroit pour les deux régions de l'hétérostructure, avec la présence de deux pics situés à environ $-0,1$ et $-0,2$ eV. On a donc un alignement des BV des deux matériaux à travers la jonction, la bande interdite des deux régions démarrant à une énergie de $-0,08$ eV. Ce résultat est à mettre en parallèle avec les images STMs simulées obtenues pour la BV d'une hétérostructure de MoS_2/WS_2 sans joint de grains (figure 11), où l'on pouvait observer une distribution uniforme des charges, suggérant également un alignement des BV. En ce qui concerne la BC, elle commence à une énergie de $1,34$ eV pour la région MoSe_2 contre $1,49$ eV pour le WSe_2 .

Les sous-figures (b) et (c) correspondent respectivement aux résultats des matériaux connectés par une MTB de la figure 29 (b) et (c). Premièrement, on observe des oscillations à l'intérieur de la bande interdite. Puisque nous avons travaillé sur des structures pour lesquelles les jonctions sont éloignées d'une grandeur de l'ordre de 15 Ångström, les zones desquelles sont extraites les densités partielles d'états ne sont séparées de la jonction que de la moitié de cette distance. De ce fait, il est attendu d'observer dans ces régions une certaine contribution des états provenant de la jonction, qu'on retrouve dans nos résultats via ces

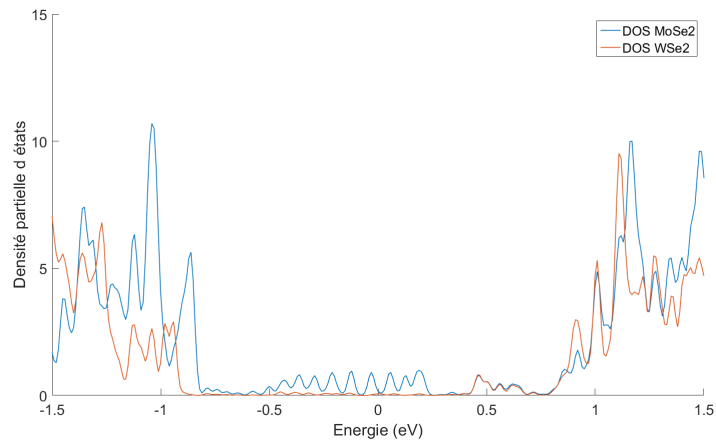
14. Puisque 2 types de MTBs sont présents, il serait intéressant de savoir si ces effets sont causés par l'une ou l'autre MTB en particulier. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas réalisé ces recherches.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 30: Alignement des densités partielles d'états électroniques de part et d'autre des jonctions de MoSe₂ et WSe₂ respectivement représentés à la figure 28.

oscillations. Concernant l'alignement des bandes, on voit dans les deux cas que les bandes de la BV ne s'alignent plus contrairement au cas du matériau sans joint. A l'inverse, ce sont les BC qui semblent s'aligner, bien que celles-ci soient assez mal définies sur ces courbes. Ceci peut se comprendre en regardant les états de défaut des structures de bandes obtenues précédemment pour ces structures (fig. 29b et 29c). On peut y voir que les états de défauts de la bande interdite sont séparés de la BV et qu'à l'inverse, ils se melent à ceux de la BC. Sur les résultats présents, les signaux obtenus pour les états de la BC sont donc bruités par ceux provenant des états de défaut. Puisque la BV n'est pas affectée par ce bruit, nous déduirons l'alignement des bandes en mesurant la position de cette dernière et combinerons ces résultats avec les valeurs de bandes interdites obtenues pour ces deux matériaux à la section 3.3.

En analysant les BV dans le cas de la sous-figure (b), celles-ci se teminent à une énergie de $-0,92$ eV pour la région WSe₂ et $-0,81$ eV pour la région MoSe₂. Puisque l'énergie de la bande interdite du WSe₂ calculée dans la section est $0,1$ eV plus élevée que celle du MoSe₂, on peut logiquement en déduire la correspondance des BC à $0,01$ eV près.

Dans le cas de la figure (c), on obtien un écart légèrement plus faible entre les positions des BV, situées à $-0,91$ eV pour le WSe₂ et $-0,83$ eV pour MoSe₂. Les valeurs calculées des BC résultant de ses positions ne diffèrent à nouveau que de $0,02$ eV.

Ces résultats montrent que la présence d'une MTB au sein d'une hétérostructure de TMDC peut changer l'alignement des bandes à travers la jonction. Cette propriété peut être intéressante d'un point de vue pratique dans l'élaboration d'appareils électroniques. En effet, en combinant le large choix en terme de taille de bandes interdites que présentent les TMDCs avec la capacité de modifier l'alignement des bandes par la présence d'une MTB, cela ouvre la porte à de nombreuses perspectives dans l'élaboration d'hétérojonctions au sein de divers appareils.

Les représentations schématiques de l'alignement des bandes pour les structures étudiées dans cette section se trouvent à la figure 31.

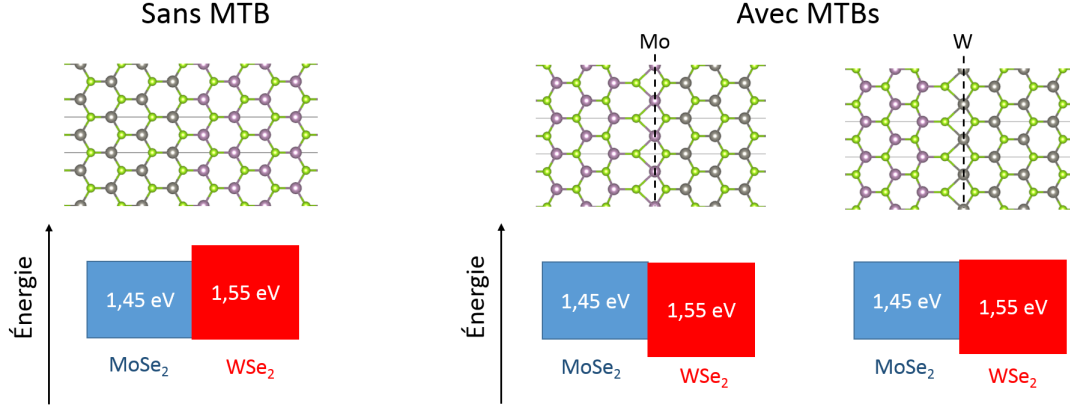


FIGURE 31: Représentation de l'alignement des bandes au sein des différentes hétérostructures via la position des bandes interdites des deux régions de composition différentes.

4.3.2 Hétérostructure $\text{MoTe}_2/\text{WTe}_2$

Bien que la largeur de la bande interdite du MoTe_2 et du WTe_2 ne diffère que de 0.02 eV, nous décidons d'étudier le cas d'hétérostructures construites à partir de ces deux matériaux. En effet, comme l'indiquent les résultats du point précédent, il est intéressant de vérifier l'alignement des BV et des BC dans de telles structures sous la présence de MTBs.

Dans cette section, nous allons étudier les mêmes hétérostructures que présentées à la figure 28, où les atomes de sélénium sont remplacés par des atomes de tellure, et en adaptant les distances au paramètre de maille du MoTe_2 et WTe_2 . À titre indicatif, les structures de bandes de ces hétérostructures sont reprises à la figure 32.

Afin de vérifier l'alignement des bandes à travers ces hétérostructures de $\text{MoTe}_2/\text{WTe}_2$, nous avons calculé les densités partielles d'états électroniques des régions de composition différente de la même manière que dans le point précédent. Les résultats pour le cas présent se trouvent à la figure 33.

Similairement aux cas des hétérostructures de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$, on observe que l'alignement des bandes est affecté par la présence des MTBs. En effet, dans le cas de l'hétérostructure sans jonction (sous-figure (a)) on obtient un alignement des BV à travers la jonction, tandis que dans le cas présentant des MTBs (sous-figures (b) et (c)), on observe un décalage de l'ordre de 0.1 eV des BV des deux matériaux.

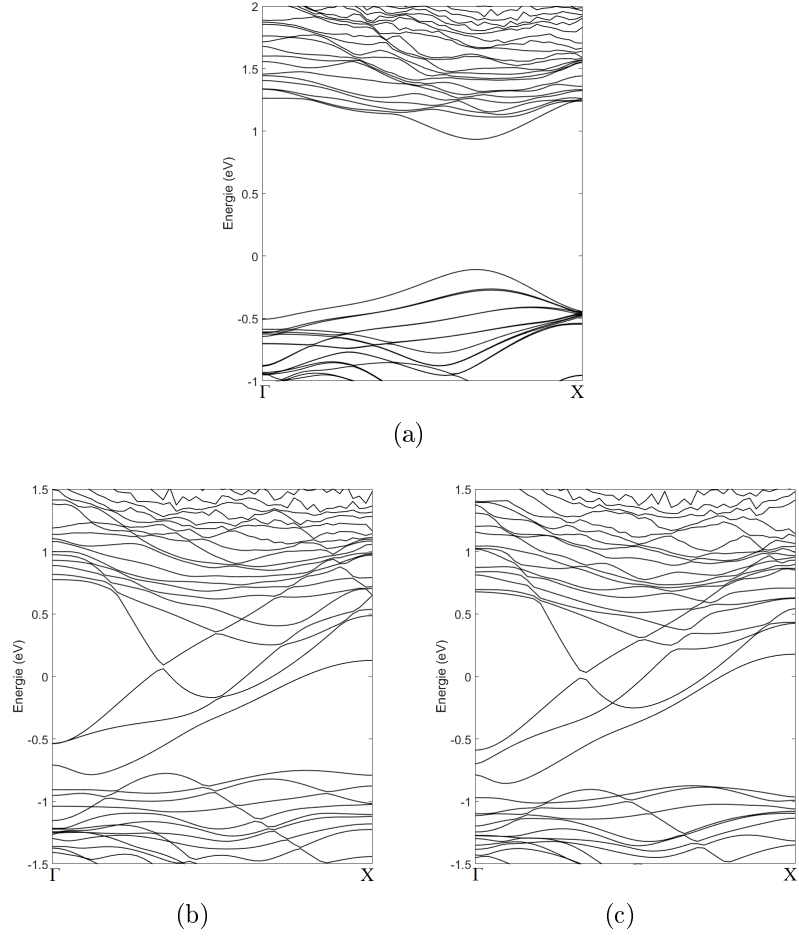
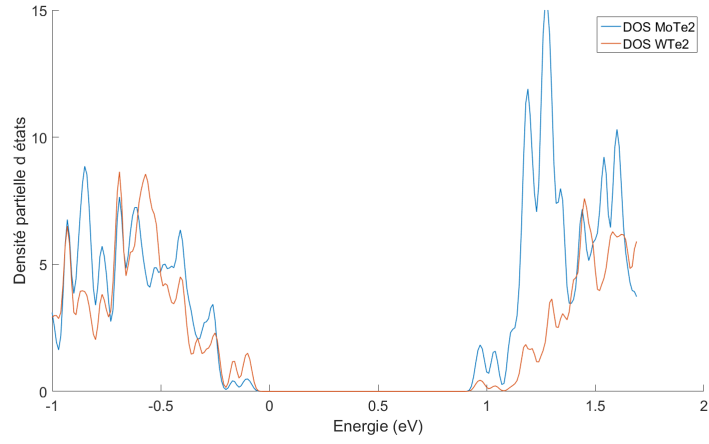
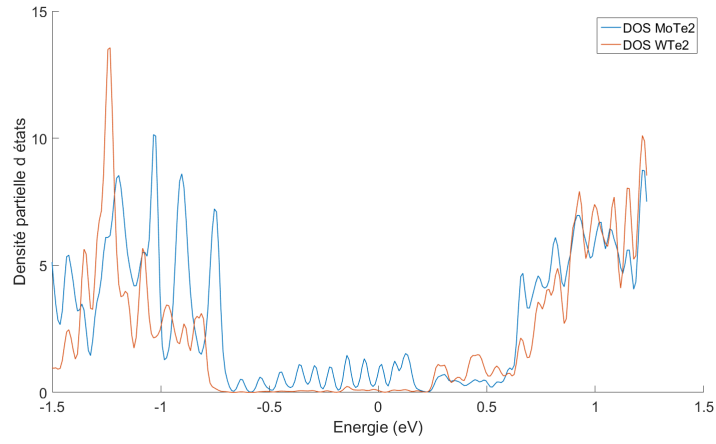


FIGURE 32: Structures de bandes des différentes hétérostructures de MoTe₂, dont les géométries sont présentées à la figure 28.

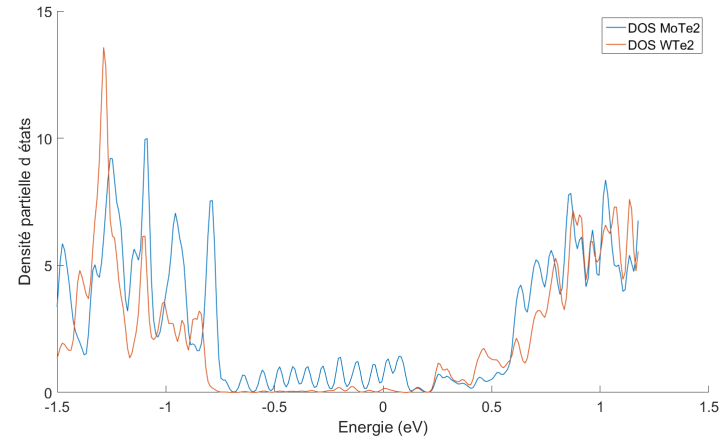
Au travers des résultats, on peut à nouveau déduire que la modification de l'alignement des bandes dépend principalement des caractéristiques géométriques de la jonction plutôt que de sa composition.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 33: Alignement des densités partielles d'états électroniques de part et d'autre des jonctions de MoTe_2 et WTe_2 dont les géométries respectives sont représentées à la figure 28.

4.3.3 Étude complémentaire sur la stabilité de la MTB formée par les atomes de métal

Comme suggéré au point 4.2.3, la MTB formée par les atomes de métal au sein d'un même matériau possède un état métastable symétrique, et un état stable asymétrique. Ce dernier était obtenu en relaxant les atomes formant la MTB au départ de positions asymétriques. Lors de ce processus, la MTB de molybdène s'est stabilisée vers la partie du ruban qui lui était la plus proche au départ de la relaxation. Puisque cette MTB est formée entre deux régions de même composition, la direction vers laquelle la MTB se déplace par rapport au centre n'importe pas puisque les deux situations sont équivalentes. Ceci n'est cependant pas le cas d'une MTB à la jonction d'une hétérostructure.

Dans les résultats des sections 4.3.1 et 4.3.2, bien que les géométries utilisées au départ des relaxations soient symétriques, le déséquilibre des forces résultant de la différence en composition de part et d'autre de la MTB suffit pour s'affranchir de la barrière observée dans le cas d'un matériau homogène, et aboutir à un état stable asymétrique pour lequel la MTB est décentrée vers la région WX_2 . Il est intéressant de se demander s'il existe un état asymétrique stable si l'on décentre la MTB vers la région MoX_2 .

Dans cette section, nous allons prendre pour exemple le cas d'une hétérostructure de $MoTe_2/WTe_2$ pour laquelle la position de la MTB formée par les atomes de W est rapprochée de la région $MoTe_2$ au départ de la relaxation. La figure 34a montre la géométrie stable obtenue au point précédent, avec les atomes de W plus proches de la région WTe_2 . La figure 34b montre quant à elle la géométrie obtenue après la relaxation du système étudié présentement. Comme on peut le constater, la ligne formée par les atomes de W au sein de la MTB se trouve cette fois plus proche de la région de $MoTe_2$.

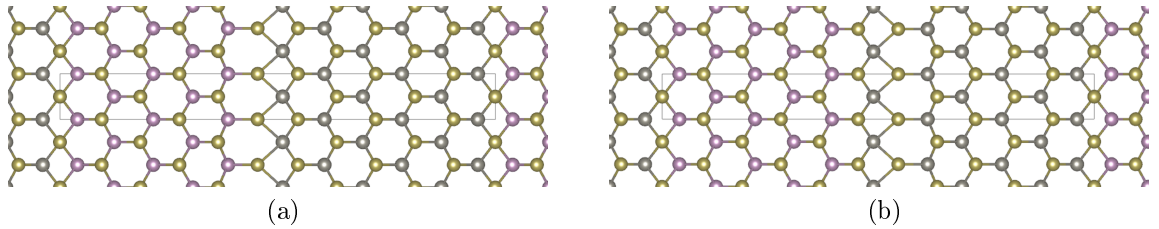


FIGURE 34: Structures des deux positions stables de la ligne d'atomes de tungstène le long de la MTB. Les atomes de Mo, W et Te sont respectivement représentés en mauve, gris et brun.

En comparant l'énergie des supercellules de ces deux systèmes, on remarque que ces dernières sont assez similaires. En effet, elle diffère de seulement 0.03 eV, le système le moins énergétique étant celui de la sous-figure (b).

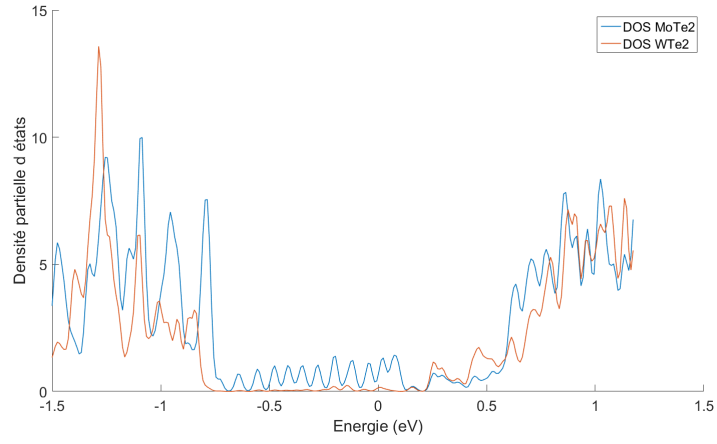
De la même manière que pour les deux points précédents, nous calculons la densité partielle d'états électroniques pour les deux régions de l'hétérostructure afin de visualiser l'alignement des bandes.

À la figure 35, la sous-figure (a) reprend les résultats obtenus dans la section précédente pour le cas où les atomes de W de la MTB sont décentrés vers la région WTe_2 .

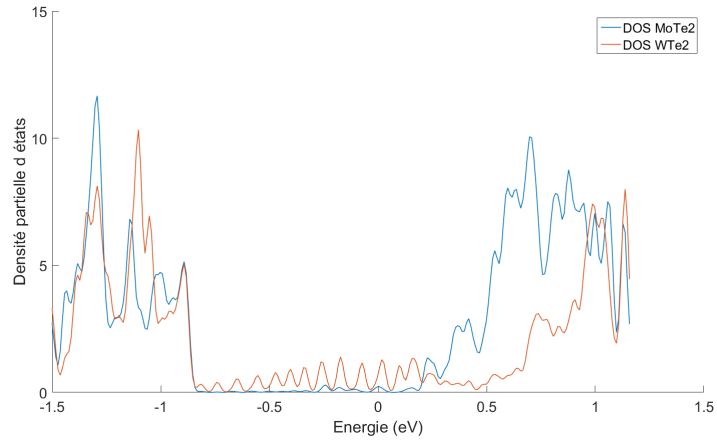
La sous-figure (b) montre les résultats obtenus pour le cas étudié dans cette section, où les atomes de W formant la MTB sont décentrés vers la région MoSe_2 . Contrairement au premier cas, on observe cette fois-ci un alignement des BV des deux régions de l'hétérostructure.¹⁵

Ce dernier résultat montre à nouveau l'influence de la géométrie de la MTB sur les propriétés qu'elle confère à l'hétérostructure en changeant la manière dont se fait l'alignement des bandes. Bien qu'il semble intéressant d'étudier plus en détail les propriétés de ces deux configurations stables, nous n'avons pas pu réaliser de plus amples recherches dans le cadre de ce travail.

15. On observe également des oscillations provenant du joint dans la bande interdite à cause des faibles dimensions du système. Notons que dans ce cas-ci, on observe majoritairement ces états pour la région du WTe_2 et non plus du MoTe_2 . Ceci va dans l'idée que ce sont les dimensions du système qui causent l'observation de ces états, les atomes de tungstène de la MTB étant dans ce cas-ci décalés vers la région WTe_2 .



(a)



(b)

FIGURE 35: Alignement des densités partielles d'états électroniques de part et d'autre des jonctions de MoTe_2 et WTe_2 pour les deux géométries stables respectivement représentées à la figure 34.

5 Conclusion

Les calculs de cellules unités de différents TMDCs (MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 , WTe_2) nous ont permis de vérifier les paramètres de maille et valeurs de bandes interdites de ces différents matériaux via la relaxation de ces systèmes et le calcul de leur structure de bandes. Par leur cohérence vis-à-vis des références citées dans ce travail, nos résultats montrent que la démarche effectuée et les paramètres utilisés pour réaliser nos simulations sont adéquats.

Dans le cas des calculs de supercellules, nous avons des résultats pour 3 types de structures. Nous avons tout d’abord mis en évidence l’apparition d’états de défaut dans la bande interdite d’une hétérojonction de MoS_2/WS_2 lorsque celle-ci présente un joint de grains. En effectuant des simulations d’images STM, il apparaît clairement que les charges provenant de ces états sont localisées autour du joint de grains. Dans le cadre d’études ultérieures, il serait intéressant de définir qualitativement les changements induits par ces localisations de charges, par exemple en étudiant le courant s’établissant à travers la jonction en fonction de sa polarisation.

Ensuite, nous avons étudié différentes géométries de MTBs pouvant se former au contact de bords zigzag de rubans homogènes dans le cas du MoSe_2 et du MoTe_2 . Pour ces deux matériaux, les MTBs de type zz-Mo créent plus d’états de défaut à l’intérieur de la bande interdite que les MTBs de type zz-Se ou zz-Te. Le caractère magnétique de ces MTBs est également déterminé par leur géométrie puisque du magnétisme apparaît au niveau du joint pour les mêmes géométries dans les deux TMDCs étudiés. Nous avons également simulé dans le cas du MoSe_2 les images STM de chacune des MTBs, qui ont pu être comparées à celles obtenues expérimentalement par nos collaborateurs.

Enfin, dans le cas d’hétérojonctions latérales périodiques de TMDCs (hétérostructures de $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ et de $\text{MoTe}_2/\text{WTe}_2$), nous avons pu montrer que la présence de MTBs aux jonctions pouvait modifier l’alignement des bandes électroniques du matériau. Cette propriété ouvre la porte à de nombreuses perspectives dans l’élaboration d’hétérojonctions au sein de divers appareils. Les propriétés électroniques de ces hétérostructures dépendent également principalement de la géométrie du joint plutôt que de leur composition.

Références

- [1] Koós, A. A., Vancsó, P., Dobrik, G., Antognini Silva, D., Popov, Z. I., Sorokin, P. B., Henrard, L., Hwang, C., Biró, L. P., Tapasztó, L. (2019). The influence of native defects on the electronic structure of CVD grown MoSe₂ single layers. *Soumis à Nano Research*.
- [2] Hohenberg, P. et Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical review*, *136(3B)*, B 864-B 871.
- [3] Splendiani, A. et al. (2010). Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nanoletters*, *10*, 1271-1275.
- [4] Yazyev, O. V. et Kis, A. (2014). MoS₂ and semiconductors in the flatland. *Materials Today*, *00(00)*, 1-11.
- [5] Ding, Y., Wang, Y., Ni, J., Shi, L., Shi, S. et Tang, W. (2011). First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M=Mo, Nb, W, Ta ; X=S, Se, Te) monolayers. *Physica B*, *406*, 2254-2260.
- [6] Kang, J., Sahin, H. et Peeters, F. M. (2015). Tuning Carrier Confinement in the MoS₂/WS₂ Lateral Heterostructure. *The journal of physical chemistry C*, *119*, 9580-9586.
- [7] Kang, J., Tongay, S., Zhou, J., Li, J., Wu, J. (2013). Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors. *Applied Physics Letters*, *102*, 1-4.
- [8] Marder, M. P. (2000). *Condensed Matter Physics* (Corrected Printing). New York, USA : Wiley-Interscience.
- [9] Van der Zande, A. M., Huang, P. Y., Chenet, D. A., Berkelbach, T. C., You, Y., Lee, G.H., Heinz, T. F., Reichman, D. R., ... (2013). grainss and grains boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulfide. *Nature Materials*, *12*, 554-561.
- [10] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. et Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, *64(4)*, 1045-1097. WS2
- [11] Schubert, E. F. (2006). *Light-Emitting Diodes* (2^e éd.). New York, USA : Cambridge University Press.
- [12] Drakova, D. (2001). Theoretical modelling of scanning tunnelling microscopy, scanning tunnelling spectroscopy and atomic force microscopy. *Reports on Progress in Physics*, *64*, 205-290.
- [13] Márk, G. (2006). *Wave packet dynamical simulation of scanning tunneling microscopy of carbon nanosystems* (Thèse de doctorat). Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix.

- [14] Mathematica. (2015). *Constructing primitive cell using information from Chemical Data*. Repéré à <https://mathematica.stackexchange.com/questions/61249/constructing-primitive-cell-using-information-from-chemicaldata>.
- [15] Lehtinen, O., Komsa, H.-P., Pulkin, A., Whitwick, M. B., Chen, M.-W., Lehnert, T., Mohn, M. J., Yazyev, O. V., ... (2015). Atomic scale microstructure and properties of Se-deficient two-dimensional MoSe₂. *ACS Nano*, *9*(3), 3274-3283.
- [16] Najmaei, S., Liu, Z., Zhou, W., Zou, X., Shi, G., Lei, S., Yakobson, B. I., Idrobo, J.-C., ... (2013). Vapour Phase Growth and grains Boundary Structure of Molybdenum Disulphide Atomic Layers. *Nature Materials*, *12*, 754-759.
- [17] Huo, N. J., Kang, J., Wei, Z. M., Li, S. S., Li, J. B. et Wei, S. H. (2014). Novel and Enhanced Optoelectronic Performances of Multilayer MoS₂-WS₂ Heterostructure Transistors. *Advanced Functional Materials*, *24*, 7025-7031.
- [18] Gong, Y., Lin, J., Wang, X., Shi, G., Lei, S., Lin, Z., Zou, X., Ye, G., ... (2014). Vertical and in-Plane Heterostructures from WS₂/MoS₂ Monolayers. *Nature Materials*, *13*(12), 1135-1142.
- [19] Dong, R. et Kuljanishvili, I. (2017). Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems. *Journal of Vacuum Science & Technology, B* *35*, 030803.
- [20] Lauritsen, J. V., Kibsgaard, J., Helveg, S., Topsøe, H., Clausen, B. S., Lægsgaard, E. et Besenbacher, F. (2007). Size-dependent structure of MoS₂ nanocrystals. *Nature Nanotechnology*, *2*(1), 53-58.
- [21] Komsa, H.-P. et Krashennnikov, A. V. (2017). Engineering the Electronic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides by Introducing Mirror Twin Boundaries. *Advanced Electronic Materials*, *3*, 1600468.
- [22] Diaz, H. C., Ma, Y., Chaghi, R. et Batzill, M. (2016). High Density of (Pseudo) Periodic Twin-grains Boundaries in Molecular Beam Epitaxy-Grown Van der Waals Heterostructure : MoTe₂/MoS₂. *Applied Physics Letters*, *108*, 191606.
- [23] Chen, J., Wang, G., Tang, Y., Tian, H., Xu, J., Dai, X., Xu, H., Jia, J., ... (2017). Quantum Effects and Phase Tuning in Epitaxial Hexagonal and Monoclinic MoTe₂ Monolayers. *ACS Nano*, *11*(3), pp 3282-3288.
- [24] Barja, S., Wickenburg, S., Liu, Z.-F., Zhang, Y., Ryu, H., Ugeda, M. M., Hussain, Z., Shen, Z.-X., ... (2016). Charge density wave order in 1D mirror twin boundaries of single-layer MoSe₂. *Nature Physics*, *12*, 751-756.

- [25] Huang, C., Wu, S., Sanchez, A. M., Peters, J. J. P., Beanland, R., Ross, J. S., Rivera, P., Yao, W., ... (2014). Lateral heterojunctions within monolayer MoSe₂-WSe₂ semiconductors. *Nature Materials* volume 13, pages 1096-1101 (2014).
- [26] Mahjouri-Samani, M., Lin, M.-W., Wang, K., Lupini, A. R., Lee, J., Basile, L., Boulesbaa, A., Rouleau, C. M., ... (2015). Patterned arrays of lateral heterojunctions within monolayer two-dimensional semiconductors. *Nature Communications*, 6, 7749.
- [27] <http://www.physicscentral.com/explore/poster-nobelprize.cfm>
- [28] https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_7/backbone/r7_1_1.html
- [29] Hafner, J., Kresse, G. Vogtenhuber, D. et Marsman, M. Vienna Ab initio Simulation Package (version 5.2.2) [Logiciel]. Repéré à <https://www.vasp.at/>